Postverlagsort Dresden

BAND 83 MAI 1938 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
JUN 17 1938
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Einladung zur XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart 129

Astbury, W. T. (Leeds), Röntgenstrahlen-Abenteuer unter den Eiweißkörpern (mit 2 Abb.) 130

Buzágh, A. v., und **Z. Szabó** (Budapest), Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, VII. Über die Haftfähigkeit von Barytteilchen in Elektrolytlösungen (mit 6 Abb.) 139

Manegold, E. (Dresden), Über Kapillarsysteme, XIX/8. Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. [Experimenteller Teil. Fortsetzung] (mit 1 Abb.). . 146

Philippoff, W. (Berlin-Dahlem), Über die Strömung von Stoffen mit Fließfestigkeit. Zur Theorie der Strukturviskosität, III. (mit 8 Abb. und 1 Tafel). 163

Polson, A. (Upsala), Über die Diffusion von Zellulosederivaten (mit 11 Abb.) 172

Lottermoser, A., u. **F. Wultsch** (Dresden), Beiträge zur Kenntnis der Reife von Viskoselösungen (mit 16 Abb.) 180

Lunde, G., E. Heen u. **E. Öy** (Stavanger, Norwegen), Untersuchungen über Alginsäure. I. Über die Konstitution der Alginsäure (mit 1 Abb.). 196

Kringstad, H., und **G. Lunde** (Stavanger, Norwegen), Untersuchungen über Alginsäure. II. Röntgenuntersuchungen an gesponnenen Alginsäurefäden (mit 3 Abb.) 202

Heen, E. (Stavanger, Norwegen), Untersuchungen über Alginsäure. III. Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen (mit 4 Abb.). 204

Sauer, E., u. **K. Hagenmüller** (Stuttgart), Über den Einfluß des Fettgehalts im Kasein bei dessen Verwendung zur Herstellung von Kaltleimen 210

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Chemische Eigenschaften von Aerosolen . . 217

Hoffmann, E. (Wien), Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide (Schutzkolloide) 221

Referate:

I. Grenzschichtforschung. 229
II. Film- und Fadenforschung 229
III. Kolloidforschung 230
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 233
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 234
VI. Biochemie und Medizin 235
VII. Technische Kolloidforschung. . . . 243

Bücherbesprechungen 247

Patent-Teil:

Skaupy, Dr. W. (Berlin), Zur Frage des Österreichischen Patentrechts . . . 250
Vogl, H. (Wien), Die neuere Kunststoffchemie im Lichte der Kolloidforschung . 252

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Socher, H., Zur Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik.

Hoffmann, E., Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide [Schutzkolloide]. (Schluß.)

Neuschul, P., Pharmazeutische Industrie und Kolloidchemie, IV.

Manegold, E., Über Kapillarsysteme, XIX, 8. Permeabilität. Experimenteller Teil. (Schluß.)

Hoffmann, K., und H. A. Wannow, Vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und der Teilchenzahlen bei der Koagulation von As_2S_3-Solen.

Edelmann, K., Über die Adsorption von aliphatischen Aminen und von Eiweißspaltprodukten an Aluminiumoxyd aus wässeriger Lösung.

Kanamaru, K., T. Takada u. K. Aikawa, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, I, II.

Kanamaru, K., T. Takada u. K. Maeda, Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten. IV.

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate, VI.

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose, VII.

Kanamaru, K., und J. Chao, Die Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Zellulose und deren Derivate.

Kanamaru, K., Untersuchungen über den Mahlungsvorgang, I.

Buzágh, A. v., und K. Dux, Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, VIII. Über die Haftfähigkeit von Kalziumkarbonat-Teilchen in Elektrolytlösungen.

Balarew. D., Gelwasser in Skeletten und Makrokristallen.

Lüppo-Cramer, Anomale Adsorption bei photographischen Vorgängen. Zweite Mitteilung.

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.

Schuster, F., Brikettierung von Brennstoffen.

Bugyi, Bl., Farbe und Fluoreszenz der Farbstoffe im kapillaranalytischen Bilde.

Buzágh, A. v., und I. Zimmermann, Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, IX. Über den Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Lösungen.

Machu, W., Die Herstellung von entglänzten, künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten.

Nagelstein, E., Entmischung von Emulsionen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von D. F. Cheesman und A. King (London).

Krishnan, R. S., Über die Dispersion der Depolarisation bei der Lichtstreuung in kolloiden Systemen.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Samec, M., und M. Blinc, Ergebnisse der Stärkeforschung (1. Kapitel).

Spychalski, R., Das kolloide Silber. I. Ultramikroskopie, Art und Zerteilungsgrad.

Bungenberg de Jong und Teunissen, Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte, II. Umladung mit Neutralsalzen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Wien 156672, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

83. Band Mai 1938 Heft 2

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

XII. Hauptversammlung in Stuttgart

am 16. und 17. September 1938

also unmittelbar vor der

Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart

Hauptthema:
Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme

Vorläufiges Programm:

Freitag und Sonnabend vormittags: Hauptvorträge.

Freitag und Sonnabend nachmittags: Einzelvorträge (Kolloid-Kolloquium).

Vorläufige Liste der Hauptvorträge.

(Reihenfolge wird noch bekanntgegeben.)

The Svedberg und Tiselius-Upsala: Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung, Diffusion und Elektrophorese für die Eiweißchemie.

H. G. Bungenberg de Jong-Leiden: Koazervation und ihre biologische Bedeutung.

W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Analyse eines Lipoid-Eiweiß-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen.

A. Frey-Wyssling-Zürich: Die Mizellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaus.

J. Spek-Heidelberg: Das p_H in der lebenden Zelle.

E. Wöhlisch-Würzburg: Die Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem.

K. Apitz-Berlin: Pathologische Physiologie der Blutgerinnung.

H. Bennhold-Hamburg: Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus.

F. Lynen-München: Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus.

Vortragsanmeldungen für kurze Einzelvorträge, auch über nicht zum Hauptthema gehörige Fragen, an

Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Röntgenstrahlen-Abenteuer unter den Eiweißkörpern.

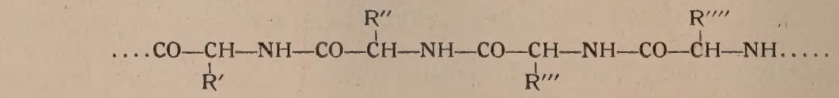
Von W. T. Astbury[1]*), Leeds, England.* (Eingegangen im März 1938.)

Alles wissenschaftliche Forschen ist ein geistiges Abenteuer, und die Spannung beim Suchen nach wissenschaftlicher Erkenntnis ist die beste und edelste Form dieses Gefühls. Aber nirgends haben wir die Empfindung des Abenteuerlichen so stark, wie beim Erforschen des Lebendigen und der verwickelt zusammengesetzten Körper, die an den Lebensvorgängen teilnehmen. Die bei weitem wichtigsten und verwickeltsten unter diesen Stoffen sind die Proteine, und das Rätsel ihres Baues und ihrer Eigenschaften zu lösen, ist meiner Meinung nach das größte wissenschaftliche Abenteuer unserer Zeiten.

Den Röntgenanalytiker mußte so etwas früher oder später anziehen, aber noch vor zehn oder zwölf Jahren schien die Aussicht, daß er etwas von Wert würde dazu beitragen können, keineswegs sehr lichtvoll zu sein — trotz all seiner vorangegangenen Triumphe schien er hier seinen Meister gefunden zu haben. Dennoch war Hoffnungslosigkeit nicht am Platze, und seitdem ist viel interessantes Gelände gewonnen worden.

Selbstverständlich kann ich in einer einzigen Stunde nicht jeden Schritt dieser Forschungsreise unter Eiweißkörpern zurückverfolgen. Aber als die Faraday-Gesellschaft mir die Ehre erwies, mich um diese Vorlesung zu bitten, da dachte ich, es würde vielleicht nicht unerwünscht sein, wenn ich in dankbarem Gedenken an jemanden, der so sehr mitgeholfen hat, dieses äußerst erfolgreiche Unternehmen auf die Beine zu bringen — nämlich die Faraday-Gesellschaft selbst — versuchen würde, Ihnen einen kurzen, zusammenhängenden Bericht der aufregenderen Episoden zu geben und Sie einen Blick auf das neue Land werfen zu lassen, das sich vor uns aufzutun scheint.

Seit den Tagen von Hofmeister und Emil Fischer hat man angenommen, daß die Proteine im wesentlichen kettenförmig sind, daß sie in der Tat aus Polypeptiden aufgebaut sind, von der allgemeinen Formel:



Darin stehen —R′, —R″ usw. für verschiedene einwertige Gruppen — zweiundzwanzig verschiedene Arten sind zur Zeit bekannt — die als „Seitenketten" zu einer gemeinsamen „Hauptkette" als Rückgrat gehören. Eine Polypeptidkette ist also eine Folge von Gruppen, die alle die Form —CO—CH(R)—NH— haben und „Alpha-Aminosäure-Reste" genannt werden[2]). Gleich das erste Problem ist nun: Existieren solche Ketten von vornherein in den Eiweißkörpern — oder kommen diese erst künstlich zustande durch die chemischen Eingriffe?

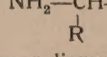
Es gibt nun, ganz allgemein gesprochen, offensichtlich zwei Arten von Proteinen: die nichtfaserförmigen und die faserförmigen, was ungefähr dasselbe bedeutet wie kristallin und nichtkristallin oder wenigstens nicht-deutlich-kristallin. Von den kristallinen Proteinen sind Eieralbumin, Hämoglobin und Insulin wohlbekannt, während zu den faserförmigen Eiweißkörpern beispielsweise Seide, Haar, Muskel- und Bindegewebe gehören. Die Fasern fordern vor allem unsere Aufmerksamkeit heraus, nicht nur, weil sie stabiler und leichter zu erhalten sind, sondern recht eigentlich, weil sie Fasern sind, und „natürliche Faser" bedeutet etwas mehr als „lange dünne Zylinder".

Wir wissen nämlich jetzt, hauptsächlich aus Röntgen- und anderen Untersuchungen der bekanntesten pflanzlichen Faser, der der Zellulose, daß sie „faserförmig" in einem tieferen Sinne sind: auch ihre Moleküle haben Faserform. Es sind lange, fadenähnliche Gebilde, in denen der Bau der sichtbaren Faser vorgebildet ist, wie beispielsweise das Garn sich aus den einzelnen Fäden zusammensetzt. Die Bedeutung dieses Vergleiches für die Proteine liegt in der Überlegung, daß diese aus Polypeptidketten aufgebaut sind, und wenn solche Ketten wirklich existieren, dann müssen sie sich wenigstens in den faserförmigen Proteinen mit Sicherheit beobachten lassen. Schon die Tat-

---

[1]) Spier's Memorial Lecture; mit Erlaubnis des Autors und der Faraday Society übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) Die Alpha-Aminosäuren, aus denen sich die Proteine zusammensetzen und in die sie bei der Hydrolyse auch wieder übergehen, haben die allgemeine Formel



In den Aminosäuren liegen sie als Reste vor, d. h.: In jedem Molekül fehlt ein H-Atom und eine OH-Gruppe.

sache, daß Eiweißkörper so häufig Fadenstruktur zeigen, ist ein sehr starkes Argument für einen fadenähnlichen Bau ihrer Moleküle. Was für eine Gestalt oder Verkleidung diese in den kristallinen Proteinen annehmen, das ist eine andere Frage, über die wir später mehr erfahren werden. Auf den ersten Blick scheint es allerdings schwierig zu sein, die kristallinen Proteine auf Kettenmoleküle zurückzuführen, zumal es sich direkt hat zeigen lassen, daß sie massive, oftmals rundliche Körper bilden.

Die Prinzipien und die Technik der Röntgenanalyse sind jetzt wohl hinreichend gut bekannt, so daß ich hier auf weitere Besprechung verzichten kann — sie bilden ja auch das Thema der vorhergehenden „Spier's Memorial Lecture"[3]) und, wir wollen annehmen, daß anerkannt wird, daß die Röntgenstrahlenmethoden — und noch dazu in einem so verwickelten Forschungsgebiet wie dem der Eiweißstruktur — teilweise ganz beachtlich die Lücken ausfüllen, die die gegenwärtigen chemischen Methoden noch lassen. Selbst wenn wir nun das genaue Verhältnis aller aus einem Protein durch hydrolytische Spaltung entstandenen Aminosäuren kennen (und in dieser glücklichen Lage sind wir bei der großen Mehrheit der Eiweißkörper durchaus nicht), so ist dies zunächst nur ein Anfang.

Wir haben noch herauszufinden, in welcher Reihenfolge die Aminosäuren angeordnet sind, welche Lage die Polypeptidketten einnehmen und wie sie nun wieder untereinander verknüpft sind — eine wahrhaft erschreckliche Aufgabe, wenn wir uns die ungeheure Zahl von Permutationen und Kombinationen vorstellen, die für die Hunderte oder Tausende von Aminosäureresten möglich sind, welche bekanntermaßen am Aufbau eines gewöhnlichen Eiweißmoleküls teilnehmen, auch wenn es nur zweiundzwanzig verschiedene Reste sind. Aber es ist, wenn man so sagen darf, die Spezialität der Röntgenanalyse, Regelmäßigkeiten zu entdecken und zu messen, Muster aus Atomen und Molekülen, und weil er nun eben mit dieser Fähigkeit begabt ist, besitzt der Röntgenphysiker die Kühnheit, in diesem großen biologischen Abenteuer mit aufzutreten.

Meyer und Mark zeigten als erste, daß die von Herzog, Brill, Kratky und anderen erhaltenen Röntgenogramme von Naturseide, die vielleicht aus dem einfachsten Proteine besteht — dem Fibroin —, sehr befriedigend auf Grund der Polypeptidkettentheorie gedeutet werden konnten. Zur Erklärung dieser Photographien und der hauptsächlichen Eigenschaften des Seidenfadens genügt es, anzunehmen, daß die Faser eine Art Molekular-Garn aus Polypeptidketten darstellt, die zur Faserachse nahezu parallel liegen. Vorausgesetzt ist dabei die Annahme, daß die Ketten vollkommen gestreckt sind, das heißt, daß sie eine Konfiguration zeigen, wie sie weiter oben durch die übliche Formel ausgedrückt wurde. Das Röntgendiagramm stimmt gut mit einer Anordnung der Moleküle längs der Faserachse überein, wie sie die Chemie annimmt, und die Polypeptidketten bilden augenscheinlich mehr oder minder regelmäßige Bündel, die man als submikroskopische, nicht ganz vollkommene Fibroinkristallite ansehen kann.

Soweit ist es ja ganz gut: die Ausbeute des ersten Abenteuerzuges ist wenigstens erkennbar. Nicht so gut geht es mit den anderen natürlichen Proteinfasern, deren Röntgenogramme denen der Seide ganz unähnlich sind. Mit der Seidenphotographie stimmen sie darin überein, daß sie ebenfalls regelmäßige Molekularbündel zeigen, die längs der Faserachse oder irgendwie in Verbindung mit ihr gelagert sind. Aber da sind Unstimmigkeiten in der Wiederholung des molekularen Musters in und zwischen diesen Kettenmolekülen, und es erschien unmöglich, ihre Diagramme wie das des Fibroins auf der Basis von ganz gestreckten Polypeptiden zu deuten. Haar vor allem und, was noch bedeutsamer war, Muskelfaser schien von diesem Gesichtspunkt aus gar nicht zu behandeln zu sein.

Eine zwanglose Erweiterung der Theorie würde nun ganz folgerichtig einen besser einleuchtenden Gesichtspunkt ergeben: Vielleicht sind die Ketten nicht immer voll ausgestreckt? Auch die Röntgenstrahlen weisen eindeutig in dieser Richtung, wenn man die Aufnahme wiederholt, aber diesmal mit einem straff gespannten Haar. Dann finden wir nämlich ein Muster, das an das der Seide erinnert, mit der Periodizität längs der Faserachse, die zu vollkommen gestreckten Polypeptidketten passen würde. Dieses neue Bild verschwindet jedoch wieder, wenn das Haar seine frühere Länge — ohne Spannung — annehmen kann. Das tut es sehr schnell, wenn man es in Wasser erschlaffen läßt. Dann erscheint das gewöhnliche Bild vom Haar wieder, aber es ist jederzeit möglich, je nach Bedarf die eine oder die andere Aufnahme zu erhalten, indem man das Haar spannt oder entspannt. Die Folgerung drängt sich auf, daß das Beugungsbild auf dem Photo des normalen Haars von regelmäßig gefalteten Polypeptidketten herrührt, die in der Richtung der Faserachse liegen und daß diese Ketten gerade gereckt

[3]) „Molecule Planning" (Sir W. H. Bragg, 1934).

werden, wenn das Haar gedehnt wird, aber zurückschnellen, sobald die Spannung aufhört. Mit anderen Worten: Das Haar-Eiweiß Keratin kann in zwei Formen auftreten. Man könnte sie „mechanische Stereo-Isomere" nennen, da ja das eine aus dem anderen nur durch einfaches Ziehen erhalten wird; und weiterhin, daß der reversible Übergang von einer Form zur anderen der feinbauliche Grund für die beachtliche Elastizität von Wolle ist. Die beiden Formen des Haar-Keratins wollen wir Alpha und Beta nennen, dabei stellt die erstere die normale, gefaltete Form dar.

So bringt die zweite Röntgen-Forschungsreise unter Proteinen neue Kunde von ihrer Stereochemie und zeigt, daß die Polypeptidketten Fischer's nicht nur in gefalteten Formen existieren können, sondern daß sie es auch tatsächlich tun. Sie bringt noch dazu Klarheit über die außerordentliche Elastizität und Formveränderlichkeit, die für lebende Gebilde so charakteristisch ist, weil sie zeigt, daß die zu ihrem Bau verwandten Riesenmoleküle ungeheurer Konfigurationsänderungen fähig sind, wenn sich die physikalisch-chemischen Bedingungen ihrer Umgebung ändern. Die Ausdeutung der elastischen Eigenschaften des Keratins mit Hilfe der Röntgenstrahlen ist jetzt bis in Einzelheiten ausgearbeitet, aber alles kommt darauf hinaus, daß die Form des „Rückgrates" einer Polypeptidkette von Art, Verteilung und gegenseitiger Wechselwirkung der verschiedenen Seitenketten beeinflußt wird. Das Rückgrat kann nun bisweilen mit Gewalt — durch mechanische Kräfte — aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht werden, beispielsweise, wenn das Haar gespannt wird und die Alpha-Form des Keratins sich in Beta-Keratin wandelt. Es kann aber auch gewissermaßen aus sich heraus eine andere Form annehmen durch Änderungen in der Wechselwirkung der Seitenketten untereinander oder mit neu hinzukommenden Molekülen, wie das bei der Muskelverkürzung und -verlängerung der Fall zu sein scheint. Die innermolekularen Bewegungen kommen bekanntlich zustande durch Rotation benachbarter Atome um ihre Valenzen, und weil nun die Proteinmoleküle so viele Atome „nebeneinander", das heißt in Kettenform, enthalten, haben wir hier den wahren Grund für eine derartige außerordentliche Formveränderlichkeit.

Nach den Ergebnissen der Röntgenanalyse hat das Keratin-Molekül eine rostähnliche Struktur, die sich aus einem System von Querverbindungen zwischen den Seitenketten benachbarter Hauptketten aufbaut. Im Gleichgewichtszustande sind die letzteren gefaltet oder aus der Ebene des Rosts „gewellt" („buckled"), aber dieser wird ganz flach gespannt, wenn an den Enden gezogen wird. Die submikroskopischen Keratinkriställchen scheinen einfach Bündel aus solchen Rosten zu sein.

Die durch Zerren des Keratinmoleküls erzeugten innermolekularen Spannungen, die die kontrahierende Kraft beim Loslassen liefern müssen, verschwinden in Gegenwart von Dampf oder heißem Wasser: die gestreckte Faser neigt dazu, gestreckt zu bleiben. Diese Methode, gestrecktes oder auch gerolltes Haar festzulegen, ist wahrscheinlich seit Menschenaltern bekannt und üblich, aber es ist eine amüsante Ausbeute der „Röntgenreise unter Proteinen", überhaupt erst einmal zu klären, wie das zustande kommt. Die bedeutsame Änderung am Molekül, die der Dauerwelle oder der Bügelfalte zugrunde liegt, wird in auffallender Weise sichtbar in den Röntgenogrammen von Wolle oder Haar — was prinzipiell dasselbe bedeutet —, das im gestreckten Zustande gedämpft worden ist. Sie besteht in einer Zerreißung in einer bestimmten Richtung, und zwar in Richtung der Seitenketten, und es ist nun ein zwangloser Schluß, daß durch dieses Zerreißen die Spannung in den gereckten Rosten beseitigt und damit die Fähigkeit zur elastischen Rückbildung von Grund aus zerstört oder behindert wird. In Wirklichkeit wird sie nur behindert; es ist längeres Dämpfen der Faser im gestreckten Zustand nötig, um sie wirksam zu fixieren. Dem ersten Zerreißen der Querverbindungen folgt ein Prozeß der Wiedervereinigung zu ungereckten Konfigurationen, wie zuerst von Woods gezeigt wurde.

Wenn das Zustandekommen dieser Neubindung verhindert wird, findet man, daß die elastische Kontraktion der Faser jetzt über einen größeren Bereich geht: Sie zieht sich im Dampfstrom zusammen, bis sie nur noch zwei Drittel ihrer ursprünglichen Länge — vor der Streckung — hat. Wir wollen diese wichtige neue Erscheinung „Überkontraktion" nennen, um sie von der gewöhnlichen Rückkehr des gespannten Haares zur ursprünglichen Länge zu unterscheiden. Ihre Bedeutung ist eine zweifache: erstens legt sie die Möglichkeit nahe, es könne Polypeptidketten in einem noch stärker gefalteten Zustande geben als in dem, den wir in der Alpha-Form als charakteristisch für das normale ungestreckte Haar kennengelernt haben. Zweitens gibt die Erscheinung Aufschluß über den elastischen Mechanismus des Muskels.

Was nun den ersten Punkt angeht, so ergibt

überkontrahiertes Keratin bei der Beobachtung mit Röntgenstrahlen keine neue Regelmäßigkeit in der Anordnung der Moleküle längs der Faserachse, die als solche einfach erkannt werden könnte. Das ist auch nicht überraschend angesichts der verschiedenen Umstände, die seine Darstellung begleiten, auf die wir hier jedoch nicht einzugehen brauchen. Aber sein allgemeines elastisches Verhalten und das des weiter unten besprochenen entarteten Proteins, die Veränderungen, die sich tatsächlich in den Röntgenogrammen beobachten lassen und ein ganzer Haufen von Beweisen, der sich bei Untersuchungen dieser Art ergab, all das vereint zwingt zur Annahme, daß die Überkontraktion des Haares in der Tat von einer „Überfaltung" der Keratinketten herrührt, die über die des Alpha-Zustandes hinausgeht. Bis zu welchem Grade die neuen Falten ebenso regelmäßig sind, wie es die Alpha-Falten zu sein scheinen, das ist eine andere Angelegenheit, auf die wir später zurückkommen werden.

Mit dem zweiten Punkt kommt nun das zur Sprache, was in gewissem Sinne das aufregendste bedeutendere Abenteuer unter den Proteinen ist: der elastische Mechanismus des Muskels. Selbst nach Hunderten von Röntgenaufnahmen und vielen gleichlaufenden Experimenten[4]) befindet sich diese Untersuchung tatsächlich erst in einem Anfangsstadium; aber der bisher erreichte Stand der Forschung ist hinreichend, um ganz kurz einige Hauptfolgerungen, die im Prinzip relativ einfach sind, jetzt einmal festzustellen: Der hauptsächliche feste Bestandteil des Muskels, das Protein „Myosin", ist ebenfalls ein faserförmiger Eiweißstoff wie Fibroin und Keratin und liegt auch in der Form von Polypeptidketten längs der Achse der Muskelfasern. Das ist nichts Besonderes und bestätigt nur direkt, was man indirekt aus einer Anzahl physikalisch-chemischer Untersuchungen der Muskelbestandteile folgern kann. Der hochbedeutsame Beitrag der Röntgenstrahlen ist vielmehr die Erkenntnis der bemerkenswert engen Analogie zwischen Myosin und der überkontrahierten Form vom Keratin. — In einem schlaffen Muskel liegen die Myosinketten in der Alpha-Form vor, wie die Keratinketten im ungespannten Haar. Das heißt, sie sind nicht, wie man ursprünglich dachte, ganz gestreckt, sondern schon leicht gefaltet und gruppenweise zu Wellrosten zusammengesetzt, genau wie Keratin. Von dieser Konfiguration aus können sie nun gereckt werden zur Beta-Form oder weiter zusammengezogen in einen offensichtlich überkontrahierten Zustand — und wir könnten fortfahren, eine Reihe von Ähnlichkeiten aufzuzählen, aber es möge genügen, daß ich hier kurz zusammenfasse, was an anderem Orte ausführlich gesagt wird: Sämtliche Haupteigenschaften, sowohl elastische als auch feinbauliche, der überkontrahierten Form des Haareiweißes Keratin finden — laut Röntgendiagramm — ihr Gegenstück in denen des Muskeleiweißes Myosin. Ich glaube, man kommt nicht um die Folgerung herum, daß sie zu einer gemeinsamen Familie mit ganz wesentlich ähnlichen elastischen Eigenschaften gehören. Wohl eben so nahe liegt der Schluß, daß insbesondere die Muskelkontraktion der Überkontraktion des Haares entspricht. Der Wechsel in der Gestalt, der bei Keratin wie auch bei isoliertem Myosin im Laboratorium mit rohen Mitteln erreicht wird, wird im Muskelsystem durch einen empfindlichen und umkehrbaren Zyklus von Wechselwirkungen mit weiteren, neu hinzukommenden Molekülen bewirkt. Die Myosinroste sind die beweglichen Teile der Maschine, der chemische Zyklus die treibende Kraft.

Die verhältnismäßig hohe Unempfindlichkeit und Stabilität der Keratinstruktur könnte nun in irgend einer Weise verknüpft erscheinen mit dem hohen Gehalt an Resten der schwefelhaltigen Aminosäure, des Zystins. Die Ähnlichkeit besteht nicht zwischen Myosin, das nicht viel Schwefel enthält, und Keratin schlechthin, welches schwefelhaltig ist, sondern zwischen Myosin und der überkontrahierten Modifikation des Keratins, in der gewisse Querverbindungen des Rostes unterbrochen sind. Neuerliche Bearbeitung durch Speakman hat gezeigt, daß diese zerrissenen Querverbindungen, die sich im Diagramm zeigen, ziemlich sicher durch die —S—S—-Brücken dargestellt werden oder sie zumindest enthalten, die die in benachbarte Hauptketten eingebauten Hälften des Zystinrestes verbinden. Daraus geht hervor: wenn wir Keratin in den überkontrahierten Zustand bringen und dadurch die Eigenschaften des normalen Myosins hervorrufen, tun wir nichts anderes, als den Zystingehalt zu verringern, indem wir das Zystin als solches beseitigen. Der Eindruck, der sich allmählich aus diesen und anderen zur Zeit noch im Gange befindlichen Untersuchungen entwickelt, ist der, daß Keratin am einen Ende einer Reihe ähnlicher Eiweißkörper steht, an deren Anfang oder nahe am Anfang das Myosin sich anschließt. Oder in volkstümlicherer Sprechweise: Es sieht so aus, als ob

[4]) W. T. Astbury und S. Dickinson, „Röntgenuntersuchungen des Molekülbaus im Muskel" (in Vorbereitung).

Keratin eine Art Vulkanisationsprodukt des Myosins wäre.

Zu einem Abstecher auf der Röntgenreise hat eine andere Anpassung oder Umarbeitung des gesamten Muskelapparates verlockt; das ist das elektrische Organ gewisser Fische, das diese Tiere nach Belieben zur Abgabe eines elektrischen Schlages erregen können, der im Falle der Zitteraale tatsächlich eine gefährliche Entladung darstellt. Außer beim Zitterwels ist die histologische Herkunft des Organs aus Muskelgewebe offensichtlich, zudem haben beide ähnliche Reaktionszeiten und eine ganze Anzahl biochemischer Charakteristika gemeinsam. Der Fisch setzt seinen elektrischen Apparat in Betrieb, so wie er es mit seinen Muskeln machen würde, wenn auch die ersteren elektrische Energie liefern anstatt mechanische Arbeit zu leisten. Jetzt höre ich schon die Frage: Was hat das nun mit dem Myosin zu tun? Die Antwort, die uns die Röntgenstrahlen darauf geben, lautet: „Nichts!" Zumindest nichts mit dem regelmäßig geordneten Myosin des Muskels. Allein in den primitivsten elektrischen Organen kann es im Diagramm festgestellt werden, obwohl es in den unmittelbar benachbarten und eng damit verwandten Muskelzellen deutlich genug sichtbar wird. Und wenn wir nun weiter gehen und die kräftigeren elektrischen Organe anderer Spezies unter die Lupe nehmen, da gehen die Diagramme beider noch mehr auseinander. Es ist so, als ob die beweglichen Teile der Muskelmaschine Stück für Stück ausgebaut worden und dem chemischen Reaktionszyklus kein Angriffspunkt mehr geblieben wäre. Die Energiemenge, die an die Myosinketten für die Kontraktionsarbeit geliefert worden wäre und sie zusammengezogen hätte, wenn sie noch existierten, wird jetzt frei als elektrische Energie. Wieder ins Volkstümliche übersetzt, würde das heißen: die Kolben sind entfernt, folglich bläst die Maschine den Dampf ab.

Es ist sicherlich eine Tatsache von hoher biologischer Bedeutung, daß die Röntgenstrahlen außer der Keratin-Myosin-Gruppe nur einen weiteren Grundtypus natürlicher Eiweißfasern gezeigt haben. Zu den genannten Körpern gehört nämlich auch, wie Rudall und andere zeigten, das Fasergewebe der Epidermis und, in einer Untergruppe, das Keratin der Federn, des Schildpatts und ähnlicher Reptilienhäute. Federkeratin gibt ein besonders schönes Diagramm, dem Polypeptidketten entsprechen würden, die nicht ganz gestreckt sind — sie können noch etwa um 7 Proz. verlängert werden. Trotzdem dies schon sehr nahe an der Beta-Form liegt, läßt es sich doch noch kontinuierlich und reversibel bis zu seiner theoretischen Maximallänge dehnen, ehe die Struktur zerstört wird. Ein anderer interessanter Punkt bei der Feder ist der Umstand, daß im Kiel die Ketten zwar in der Hauptsache so ziemlich parallel der Längsachse laufen, daß sie aber in einer äußeren Schicht ringförmig angeordnet sind. Der Federkiel ist also ein doppelwandiger Bau von sehr ansehnlicher Festigkeit — der Ausdruck doppelwandig ist nicht einmal ganz erschöpfend, weil die Längsketten zwar in parallelen Schichten liegen, aber innerhalb dieser Schichten deutlich Winkel miteinander bilden.

Die zweite große Gruppe von natürlichen Proteinfasern umfaßt die Sehnen, Bindegewebe und Kollagenfasern ganz allgemein. Alle zeigen im Röntgenbild denselben Typus, der in keiner Weise weder der Alpha- noch der Beta-Form der Keratin-Myosin-Gruppe gleicht. Dasselbe Diagramm erhält man auch von Gelatine, einer künstlichen Modifikation der Kollagenfasern. In allen diesen Fällen sind die Polypeptidketten konfigurativ ähnlich gruppiert. Sie erscheinen (stereochemisch) gestreckt, wenn auch nicht in dem Maße wie die Beta-Form des Keratins oder Myosins. Eine mögliche Deutung, die auch zu den Röntgendaten gut passen würde, wäre die, daß die Ketten teilweise in einer cis-Form vorliegen, im Gegensatz zur Transform der Beta-Anordnung (siehe weiter unten).

In heißem Wasser von bestimmter, ziemlich hoher Temperatur oder in gewissen Reagenzien kontrahieren sich die Kollagenfasern spontan, bisweilen um drei Viertel ihrer normalen Länge; und in diesem Zustand zeigen sie ebenfalls große Elastizität wie Keratin und Myosin. Ihr Bau scheint da der überkontrahierten Form der letzteren zu entsprechen, zumindest Faltung der Polypeptidketten zu zeigen.

Das Wichtigste, das sich aus allen diesen Ergebnissen herausschält, ist neben den Folgerungen, die die Biologie aus der Röntgenklassifikation der Faserproteine ziehen kann, die Erkenntnis, daß Elastizität (über einen weiten Bereich) auf dem Strecken und Falten von Polypeptidketten beruht. Die Tendenz solcher Systeme, sich unter bestimmten Bedingungen zusammenzufalten und zwischen den Ketten Brücken zu bilden — oder mit anderen Worten, ihre Fähigkeit, verschiedene Konfigurationen anzunehmen und ihre Molekeln auf alle mögliche Arten zu gruppieren — ist die Grundlage und Vorbedingung für die mannigfaltigen Funktionen des Eiweißmoleküls in der belebten Natur. Röntgenanalyse und er-

gänzende Untersuchungen in der Keratin-Myosin-Gruppe liefern bei den Faserproteinen den ersten direkten Beweis für diese Eigenschaften.

Aber wie steht es nun mit der anderen Hälfte der Eiweißkörper; mit denen, die ebenso offensichtlich kristallin sind, wie diejenigen, die wir bis jetzt behandelt haben, offensichtlich faserförmig waren? Wie passen sie in unser Schema? Denn nach allen chemischen und physikochemischen Beweisen muß sämtlichen Eiweißkörpern ein einziges Bauprinzip zugrunde liegen. Nur die Fasern helfen uns hier weiter durch ihre besondere Eigenschaft: die Elastizität. Die Elastizität von Muskel und Haar, die Fähigkeit der Kollagenfäden, sich zusammenzuziehen, läßt den Gedanken an eine noch weitergehende Faltung auftauchen und deutet damit direkt die Art des Feinbaus der kristallinen Proteine an.

Wie Svedberg mit seiner Ultrazentrifuge zeigte und die Röntgenanalysen ergaben, die mit unveränderten Kristallen dieser instabilen Substanzen bis jetzt vorgenommen wurden, sind die Molekeln der kristallinen Proteine massive Körperchen — „globular" oder „korpuskular"[5]) ist ein passender Ausdruck, wenn der erstere auch nicht ganz zutrifft angesichts des Umstandes, daß zwar einige rund sind oder zu sein scheinen, andere aber ganz entschieden nicht. Im Augenblick haben wir jedenfalls keine oder nur sehr vage Hinweise über ihren Bau. Wir können indessen durchaus einmal annehmen, daß ihre Gestalt auf einer Knäuelbildung von Polypeptidketten beruht, und wenn man das nur als eine weitergetriebene Keratinfaltung ansieht, dann könnte man in eine allgemeine Übersicht die Faserproteine als Spezialfall einreihen, bei dem die Falten sich nur in einer Richtung erstrecken. Etwas anders ausgedrückt: Man könnte durchaus folgern, daß die kontrahierten Formen der Fadenproteine nur Zwischenstufen zwischen der vollkommen gestreckten Konfiguration und der vielfachen (nicht gerichteten) Faltung der korpuskularen Eiweißkörper darstellen.

Eine weitere experimentelle Stütze für diese Auslegung liefert die Röntgenuntersuchung der Eiweißentartung. Der Ausdruck „Entartung" bedarf keiner Erklärung; gemeint sind damit die Denaturationserscheinungen, die wohl alle Proteine, häufig sogar auf ganz geringfügigen Anstoß hin, zeigen. Dabei vollziehen sich nur unbedeutende Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung, aber sehr einschneidende Umformungen im Feinbau, die zum irreversiblen Verlust typischer Eigenschaften führen. Hitze ist ein solches sehr einfaches Agens, und das bekannteste Beispiel ist das Kochen eines Eies. Das lösliche Eialbumin verliert die besonderen Eigenschaften, die es von den anderen Proteinen unterscheiden, und koaguliert zu einer unlöslichen Masse.

Nach der Denaturation und Koagulation liefern die korpuskularen Proteine ein und dasselbe Diagramm nach Art eines „disorientierten" Beta-Keratins. Wenigstens die Moleküle zeigen dann das Bestreben, faserartig zu werden: Die Polypeptidketten verlieren ihre spezifischen Faltenstrukturen und schließen sich mehr oder weniger zu gestreckten Bündeln zusammen, die in ihrem Aufbau an die submikroskopischen Kristallite von Beta-Keratin erinnern. Daraus folgt, daß es möglich sein müßte, denaturiertes Protein zu künstlichen makroskopischen Fäden zu verspinnen, und das ist auch möglich (das stimmt auch): Wenn beispielsweise das kristalline Eiweiß des Leinsamens, Edestin, mit viel Harnstoff gelöst wird, zerfallen die Riesenmoleküle des Proteins unter der Einwirkung des Harnstoffs und bilden allmählich eine viskose Lösung, die in ein Fällungsbad gesponnen werden kann, wie Zelluloselösungen in der Kunstseidenindustrie versponnen werden. Die entstehenden Fäden sind hochelastisch und geben in gestrecktem Zustande ein Röntgendiagramm vom Typus des orientierten Beta-Keratins (wie gespanntes Haar). Sie bringen eine auf bloße Spekulation gegründete Untersuchung zu einem erfolgreichen Ende und lassen eine erste Ahnung aufdämmern, wie groß das Forschungsgebiet der Röntgenanalyse ist.

Mit den Einzelheiten sieht es ja bei diesem Überblick noch böse aus, das ist wahr, aber es zeigt oder verheißt wenigstens ein einfaches Grundprinzip. Die Proteine erscheinen jetzt als eine Klasse von Stoffen, die sich alle auf die Polypeptidkette und die Art ihrer Faltung gründen. Was ein solcher allgemeiner Ausdruck nun im einzelnen für die inner- oder zwischenmolekularen Bindungen bedeutet, wissen wir noch nicht. Höchstens das können wir sagen, daß die Wechselwirkungen und Kombinationen der Seitenketten miteinander und mit anderen Molekülen den Hauptfaktor bilden; und unter diesen am bedeutsamsten müssen wieder die Bildung von —S—S—-Brücken durch die Zystinreste und salzartige oder Wasserstoffbindungen zwischen sauren und basischen Seitenketten sein. Wie die Eigenschaften — oder vielmehr der Mangel an typischen Eigenschaften — bei den dena-

[5]) Nach einem Briefwechsel hält Prof. Astbury das zweite, vom Unterzeichneten vorgeschlagene und in der deutschen Kolloidliteratur bereits eingeführte Wort „korpuskular" für besser. Wo. O.

turierten Proteinen zeigen, genügt es nicht, daß eine bestimmte Anzahl von Aminosäureresten in Kettenform vorliegt: die Ketten müssen auch jedesmal in einer spezifischen Weise gefaltet sein, gewisse Seitenketten müssen verknüpft, bindungsfähig oder je nachdem mit anderen Molekülen abgesättigt sein, ehe die typischen Eigenschaften eines Proteins in vollem Maße sich zeigen. Kein Wunder, daß solche umfangreichen und komplizierten Systeme eine derartige Vielfältigkeit und Empfindlichkeit zeigen und daß sie so leicht zerfallen in einen Wirrwarr von Polypeptidketten; denn etwas anderes sind die denaturierten Proteine ja nicht. Dafür spricht ihr Röntgendiagramm, ihre Elastizität und die gesteigerte Viskosität.

Die nächste Aufgabe wäre nun, die Form oder die Formen der Proteinfalten herauszufinden. Eine mögliche Lösung für Keratin und Myosin, die auch gut mit den Röntgendaten und den Elastizitätswerten übereinstimmt, ist die Annahme, daß sie hexagonal gebaut und einem

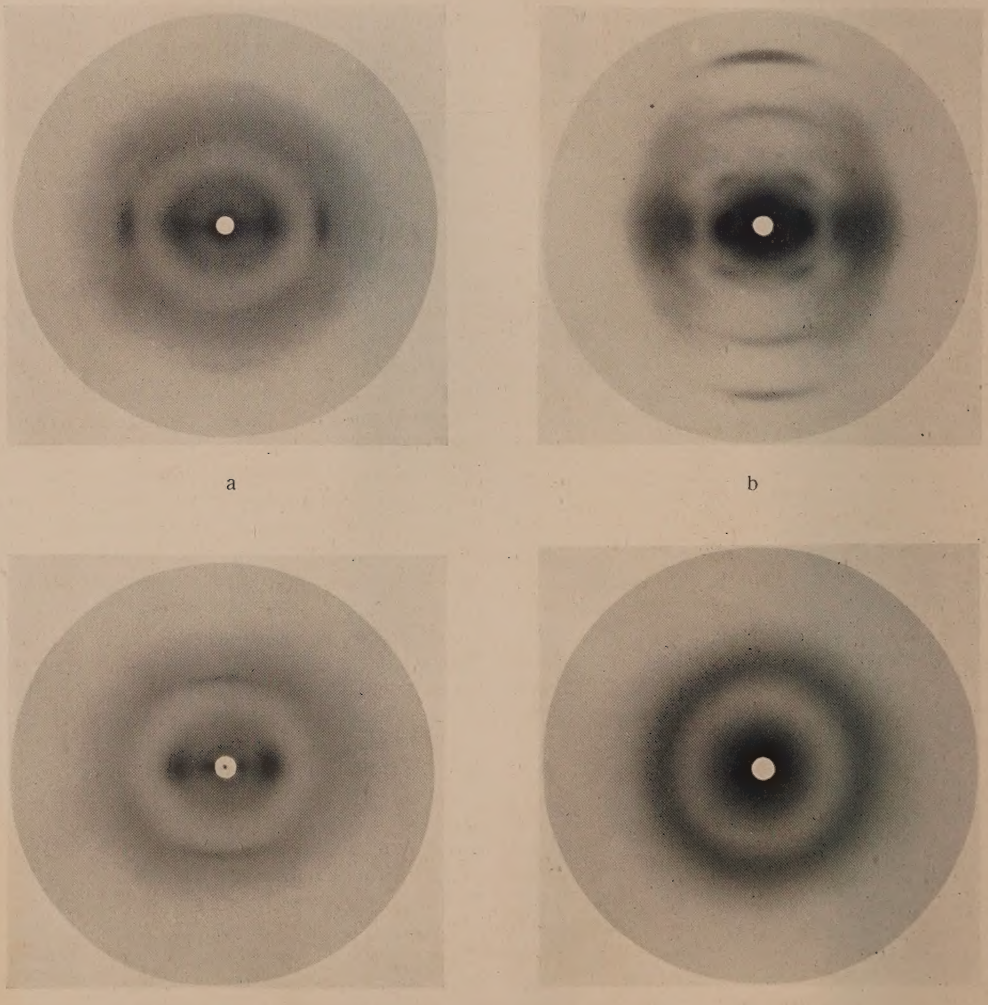
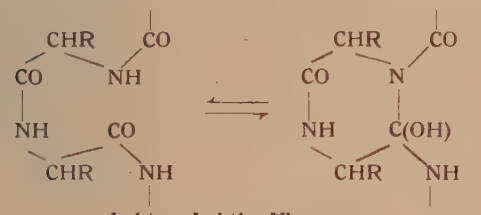
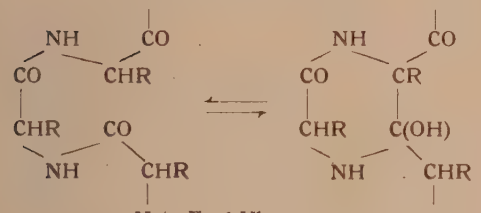


Fig. 1. Die vier Haupttypen von Faserproteinen im Röntgenbild: a) Beta-Form, gespanntes Keratin; b) Typus des gewöhnlichen Kollagens (Sehne); c) Alpha-Form, Keratin, ungespannt; d) „Überkontrahiertes" Kollagen, Elastoidin, in heißem Wasser kontrahiert [Cf. Champetier und Fauré-Fremiet, J. chim. Physique **34**, 197 (1937); Objektabstand 3,2 cm; CuK_α].

Laktam-Laktim- oder Keton-Enol-Übergang unterworfen sind, etwa in folgender Weise:



Laktam-Laktim-Übergang.



Keto-Enol-Übergang.

Auf dieser Auffassung beruhen die Darstellungen der vier Hauptzustände der Faser-Proteine in Fig. 2, die mit den in Fig. 1 gezeigten Röntgendiagrammen übereinstimmen.

Ob diese hexagonalen Falten, die für die Faserproteine gelten sollen, auch für die korpuskularen Eiweißkörper herangezogen werden können oder nicht, ja, ob sie überhaupt genau diese Form haben, kann mit Bestimmtheit jetzt noch nicht gesagt werden. Zur Zeit ist es eine gute Arbeitshypothese, und man kann, wenn man

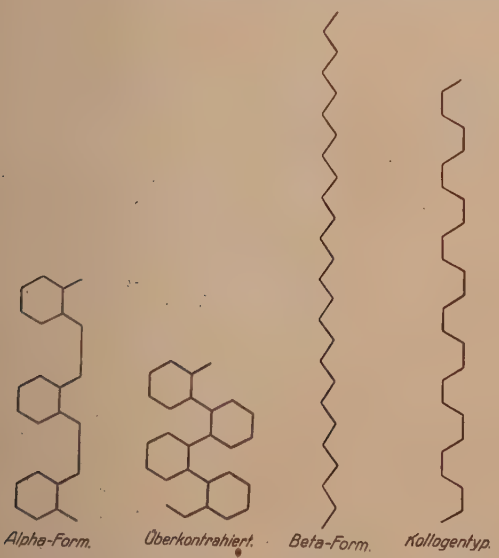


Fig. 2. Schematische Darstellung der vier Hauptzustände von Faserproteinen (vgl. auch Fig. 1).

von einer Feststellung der wirklichen Struktur der Falten absieht, wenigstens annehmen, daß für alle Proteine die gleichen Faltentypen in Frage kommen. Es ist gleichbedeutend mit der Formulierung, daß die Faserproteine einfach die lineare Form der korpuskularen Proteine darstellen und daß das Korpuskelmolekül den Faserkristalliten analog ist. Das Beweismaterial für diese Darstellung hat sich seit einiger Zeit jetzt angesammelt, denn die Faserprotein-Diagramme, vor allem das des Federkeratins, zeigen einige Periodizitäten, die auf eine den Polypeptidketten überlagerte „Überstruktur" deuten. Diese finden sich ganz ähnlich wieder auf den Röntgenogrammen des kürzlich isolierten Virus der Tabak-Mosaik-Krankheit. Dessen Bauelemente erscheinen als verlängerte Proteinkörperchen von einer derartigen Größe und Regelmäßigkeit des inneren Aufbaues, daß sie, wie der Diamant, gleichzeitig Moleküle und Kristalle darstellen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, zeigt das Virus-Eiweiß keinen wesentlichen Unterschied im Typus gegen die Faserproteinkristallite.

Wir haben diese Vorlesung damit begonnen, daß wir die Eiweißkörper in faserförmige und nicht-faserförmige einteilten. Jetzt kommt es darauf hinaus, daß trotz allem doch wohl kein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden vorliegt und daß die Struktur des ersten genau untersuchten Proteins, des Keratins, das uns die ursächliche Verknüpfung von Dehnungselastizität und faltenähnlichem Feinbau enthüllte, vielleicht als Modell für alle anderen dienen kann.

Der letzte Schritt in dieser Richtung gelang durch Zusammenarbeit von Röntgen- und chemischer Analyse. Wie wohl allgemein bekannt ist, bieten Eiweißanalysen ungeheure Schwierigkeiten, und der Physiker ist durch den Mangel an chemischen Daten sehr behindert. Die verfügbaren Ergebnisse sind nicht nur spärlich, sondern oftmals auch widerspruchsvoll und nicht im Einklang mit den stöchiometrischen Verhältnissen. Block und anderen war es gelungen, in verschiedenen Fällen zu zeigen, daß einige Aminosäurereste in nahezu konstanten Verhältnissen auftreten, aber erst seit der letzten Arbeit von Bergmann und Niemann nähern sich die Hoffnungen auf Klarheit ihrer Erfüllung. Die Autoren haben aus Untersuchungen an Eialbumin, Rinderhämoglobin, Rinder-Fibrin und Seiden-Fibroin den Schluß gezogen, daß sich die Gesamtzahl der in einem Proteinmolekül vorhandenen Aminosäurereste, wie auch die Anzahl jedes einzelnen Restes in der Form $2^n 3^m$ ausdrücken läßt. Sie fanden, daß das kleinste Molekulargewicht der vier er-

wähnten Proteine jeweils einer Anzahl von 288, 2×288, 2×288 und 9×288 Resten entpsricht, mit anderen Worten, daß die Molekulargewichte Multipla einer gemeinsamen Einheit darstellen, deren relatives Gewicht im Durchschnitt etwa bei 36000 liegen würde. Also sind Bergmann und Niemann mit rein chemischen Methoden zu einem ähnlichen Ergebnis gekommen wie Svedberg bei seinen Ultrazentrifugen-Untersuchungen der korpuskularen Proteine. Ihre Resultate stimmen nicht nur für zwei korpuskulare Proteine — Eieralbumin und Hämoglobin —, sondern auch für zwei Faser-Proteine: Fibrin und Fibroin. Die beiden letzteren geben nämlich Faserdiagramme vom Beta-Typus.

Hier ist nun ein neuer Beweis von besonderer Überzeugungskraft, daß Faser- und Korpuskeleiweiß nach gemeinsamen Grundzügen aufgebaut sind oder wenigstens, daß ein gemeinsamer Baustein zu ihrer Synthese Verwendung gefunden hat. Röntgenuntersuchungen haben den Beweis noch weiterführen können. Die Methode von Bergmann und Niemann hat eine Schwierigkeit: Sie erfordert nämlich Kenntnis des durchschnittlichen Gewichts der sämtlichen, in das untersuchte Protein eingebauten Aminosäuren. Ohne vollständige analytische Daten, die, wie gesagt, noch nicht vorliegen, ist es nicht möglich, diese Größe direkt zu ermitteln. Es ist aber möglich, diese Zahl aus der Dichte und röntgen-analytischen Ergebnissen zu errechnen, ohne dazu die Werte der chemischen Analyse zu benützen. Beim Beta-Keratin z. B. ergibt die Auswertung des Diagramms, daß die durchschnittliche Größe eines Aminosäurerestes $9{,}7 \cdot 4{,}65 \cdot 3{,}33$ Å^3 beträgt, während die Dichte zu 1,3 g/ccm ermittelt wurde. Die durchschnittliche Masse eines Restes ist somit:

$$9{,}7 \cdot 4{,}65 \cdot 3{,}33 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-24}\ \text{g},$$

entsprechend einem durchschnittlichen Rest-Gewicht von

$$(9{,}7 \cdot 4{,}65 \cdot 3{,}33 \cdot 1{,}3)/1{,}65 = \text{ca. } 118.$$

(Die Masse eines H-Atoms ist mit $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g in Rechnung gesetzt.) Daraus folgt, daß in 100 g Keratin $100/118 = 0{,}85$ Gramm-Reste enthalten sein müssen, und, wenn die Voraussetzung von Bergmann und Niemann stimmt, sollte die Zahl 0,85 die Anzahl von Gramm-Resten der verschiedenen Säuren durch einfache Division mit Werten von 2^n3^m ergeben. Die Tabelle I zeigt die Resultate einiger Berechnungen für Woll-Keratin.

Wir wollen hier die Zuverlässigkeit und die Bedeutung dieser und ähnlicher Werte nicht überschätzen, aber man sieht doch, daß die Übereinstimmung der Daten sehr gut ist. Wenn man auch zur Zeit kaum beweisen kann, daß nur Potenzen von 2 und 3 auftreten, gibt es doch schon genügend Beweismaterial dafür, daß Keratin in seinem Aufbau stöchiometrische Verhältnisse, vielleicht sogar das allen gemeinsame Bauschema zeigt, wie das Bergmann und Niemann annahmen. Schon die oben angeführten Werte zeigen z. B., daß ein Achtel aller Reste auf die Glutaminsäure, ein Sechzehntel auf die Argininreste entfallen usw. Die kleinstmögliche Zahl von Resten in seinem Molekül wäre danach $2^6 \cdot 3^2$ oder $2 \cdot 288$. Das entspricht einem Molekulargewicht von etwa 68000 beim Hämoglobin und Fibrin. Aus all diesem aber geht wohl deutlich genug hervor, daß es sich bei diesen Dingen um Erkenntnisse handelt, die für die Theorie der Proteine fundamentale Bedeutung besitzen. Allein der moralische Wert der stöchiometrischen Untersuchungen ist ungeheuer. Exakte Eiweißanalysen brauchen nun nicht mehr als so aussichtslos angesehen zu werden wie einst. Jede zuverlässige Beobachtung wird jetzt dringend gebraucht und wird auch früher oder später in das große Zusammensetzspiel passen. Aber vor allen Dingen sind jetzt vollständige Analysen einzelner Proteine nötig.

Tabelle I.

Säure	Häufigkeit	Gramm-Reste in 100 g Wolle berechn.	beob.
Glutaminsäure	8 (2^3)	0,106	0,103
Argininsäure	16 (2^4)	0,053	0,059
Asparaginsäure	16 (2^4)	0,053	0,054
Tyrosinsäure	32 (2^5)	0,027	0,027
Lysin	48 ($2^4 \cdot 3$)	0,018	0,019
Tryptophan	96 ($2^5 \cdot 3$)	0,0089	0,009
Histidin	192 ($2^6 \cdot 3$)	0,0045	0,004
Amid-N	9 (3^2)	0,094	0,098

Es ist ein altbewährter Trick der Romanschreiber, den Leser am Ende eines Kapitels in Ungewißheit über den Fortgang der Episode zu lassen und diese große Erzählung von den Eiweißstoffen macht keine Ausnahme. Für mein Gefühl ist die Situation jetzt außerordentlich spannend, und schon die nächsten Jahre sollten entscheidend sein im anerkennenden oder ablehnenden Sinne und uns zum Kernpunkt der Angelegenheit bringen. Wir haben erst eine Station auf unserer Forschungsreise erreicht und müssen wieder aufbrechen nach der nächsten, weiteren Abenteuern entgegen. Weit zurück liegen schon die ersten Begegnungen mit den Fasern, die aus gestreckten Polypeptidketten bestehen, mit denen,

die aus regelmäßig gefalteten gewebt sind; nach ihnen wieder trafen wir auf die korpuskularen Proteine mit ihrer vielfachen Faltung. Dann kam das „Ent"-Falten der korpuskularen Proteine durch ihre Denaturation und auch hier die Entdeckung gestreckter Polypeptidketten. Nun möchten wir diese Ketten wieder in Falten legen können oder zumindest herausfinden, wie sie gefaltet waren, bevor sie geglättet wurden. Für den Augenblick können wir zwar nichts weiter tun, als das geheimnisvolle Proteinpaket ganz unordentlich auswickeln, und zwar so unordentlich, daß wir gar nicht mehr sehen können, was es enthielt, ehe wir es auspackten. Aber wir können mit Sicherheit annehmen, daß in seinem Innern das Geheimnis unserer Gesundheit und unseres Wohlbefindens, ja, unseres Lebens sich verbirgt.

Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, VII.

Über die Haftfähigkeit von Barytteilchen in Elektrolytlösungen.

Von A. v. Buzágh und Z. Szabó. (Eingegangen am 5. März 1938.)

(Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der königl. ung. Universität Budapest.)

1. Die in den vorangehenden Abhandlungen dieser Reihe mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich vorwiegend auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen — insbesondere in verschiedenen Elektrolytlösungen. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen geht hervor, daß die Erscheinung des Haftens mikroskopischer Teilchen an Wänden in weitem Maße mit dem Koagulationsvorgang einerseits und mit der Adsorption lyophober Kolloide anderseits übereinstimmt. Die Bedingungen sind aber hier besonders klar und gut zu durchschauen. Die Untersuchung des Haftens mikroskopischer Teilchen kann somit für die Theorie dieser Grundvorgänge vielfach einfachere experimentelle Ausgangspunkte liefern, als es die üblichen Koagulations- und Adsorptionsversuche selbst sind. Es schien deshalb wünschenswert, die Haftversuche möglichst auf verschiedene Stoffe auszudehnen, um die beim Quarz gefundenen Regelmäßigkeiten nachzuprüfen und den Einfluß der stofflichen Zusammensetzung der haftenden Teilchen auf ihre Haftfähigkeit zu untersuchen. Dazu ist insbesondere die bereits ausführlich beschriebene Abreißwinkelmethode geeignet, die darauf beruht, daß man den Winkel bestimmt, bei dem die gleichförmige Sedimentschicht auf einer glatten Oberfläche gerade ihre Homogenität zu verlieren beginnt. Diese Methode läßt sich bei jedem unlöslichen Stoff anwenden, aus dem eine Platte oder eine Schicht mit glatter Oberfläche darstellbar ist.

2. Aus den mit Quarz ausgeführten Untersuchungen geht deutlich hervor, daß sich der Quarz in Lösungen starker Elektrolyte bezüglich der Haftfähigkeit im stärksten Maße so verhält wie die negativen, schwach solvatisierten Kolloide bei der Koagulation durch starke Elektrolyte. Die starken Elektrolyte wirken im allgemeinen erhöhend auf seine Haftfähigkeit. Und wie bei der Koagulation der negativen Kolloide, so sind auch hier vorwiegend die Kationen wirksam. Es gilt die Wertigkeitsregel, — die Haftfähigkeit wird durch ein Neutralsalz bei gleicher Konzentration in um so größerem Maße beeinflußt, je höher die Wertigkeit des Kations ist. Die Anionen haben nur insofern einen Einfluß, als sie die Kationenaktivität je nach ihrer Wertigkeit in verschiedenem Maße beeinflussen. Dafür spricht insbesondere der Befund, daß für die Änderung der Haftfähigkeit des Quarzes durch starke Elektrolyte der Wo. Ostwald'sche Aktivitätskoeffizientensatz gültig ist[2]). Eine Ausnahme stellen nur die Alkalihydroxyde dar, indem sie die Haftfähigkeit des Quarzes sowohl qualitativ wie quantitativ wesentlich anders beeinflussen wie die Neutralsalze.

Man findet ferner auch die Hofmeisterschen Reihen der Kationen deutlich ausgeprägt; so zeigen die mit Chloriden von ein- und zweiwertigen Kationen ausgeführten Messungen, daß diese Kationen den Abreißwinkel des Quarzes in der folgenden Reihe erhöhen:

$$LiCl < NaCl < KCl,$$
$$MgCl_2 < CaCl_2 < SrCl_2 < BaCl_2.$$

Dann haben die mit den Haftversuchen parallel ausgeführten kataphoretischen Bestimmungen gezeigt, daß — wie bei der Koagulation lyophober Sole ein gewisser Parallelismus zwischen dem Koagulationsgrad und der Veränderung des elektrokinetischen Potentials besteht —, ebenso auch beim Haften unter gleichen Bedingungen

[1]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 105, 230; **52**, 46; **53**, 294 (1930); **76**, 2 (1936); **79**, 156 (1937); Kolloid-Beih. **32**, 114 (1930).

[2]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **76**, 2 (1936).

dieselben Verhältnisse auftreten. Einmal zeigt der Quarz in reinem Wasser entsprechend seinem großen negativen ζ-Potential eine sehr kleine Haftfähigkeit (Abreißwinkel zwischen 3° und 10°). Dann hat sich erwiesen, daß — wie das elektrokinetische Potential — so auch die Haftfähigkeit eine Funktion der Ladung und der Schichtdicke ist. Indem aber die zwei Variablen — die Ladung und die Schichtdicke — auf die Haftfähigkeit nicht notwendig in gleichem Maße wirken wie auf das ζ-Potential, so besteht zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des ζ-Potentials nur in dem Falle ein Parallelismus, wenn sich diese zwei Variablen in demselben Sinne ändern. Das ist der Fall bei den umladend wirkenden Elektrolyten im isoelektrischen Gebiet (Maximum der Haftfähigkeit), dann bei den Erdalkaliverbindungen und bei größeren Konzentrationen der Alkalisalze, wo die Ladung abnimmt und die Schicht fortwährend dünner wird. Ändern sich aber die zwei Variablen im entgegengesetzten Sinne, so tritt im allgemeinen ein Antagonismus zwischen der Haftfähigkeit und dem ζ-Potential auf. Einen solchen Fall hat man z. B. bei kleinen Konzentrationen der Alkalichloride vor sich, wo die Haftfähigkeit der Quarzteilchen mit der Konzentration zunimmt, obwohl das ζ-Potential ein Maximum durchläuft.

Es ist wohl auch aus dieser kurzen Zusammenfassung ersichtlich, daß die Verhältnisse beim Quarz weitgehend einheitlich und verhältnismäßig einfach sind. Man kommt hier mit den üblichen kapillarelektrischen Prinzipien, mit der Theorie der Ionenadsorption und der elektrischen Doppelschicht — ergänzt mit der neueren Lösungstheorie — weitgehend aus, um die Wirkung der verschiedenen starken Elektrolyte auf die Haftfähigkeit von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten zu können. Das Prinzip der durch die Ionenadsorption bedingten Änderung der elektrischen Doppelschicht scheint hier um so mehr auszureichen, weil es auch experimentell bewiesen wurde, daß die Ionen der starken Elektrolyte an Quarz reversibel adsorbiert werden. Nur die Alkalihydroxyde stellen eine Ausnahme dar. Nur bei den Alkalihydroxyden müssen neben den einfachen Adsorptionsprinzipien auch andere — rein chemische — Gesichtspunkte herangezogen werden, um die eigenartige Änderung der Haftfähigkeit der Quarzteilchen in Lösungen der Alkalihydroxyde erklären und mit dem Einfluß anderer Elektrolyte vereinbaren zu können. Das abweichende Verhalten des Quarzes in Alkalihydroxydlösungen hängt wohl mit seinem stark sauren Charakter zusammen. Der saure Charakter veranlaßt eine weitgehend irreversible Chemosorption, eine chemische Wirkung, die sich an der Quarzoberfläche abspielt und zur Bildung einer hydrophilen Silikatschicht führt.

3. Es hat wohl von verschiedenen kolloidchemischen Gesichtspunkten aus großes Interesse die Frage, wie sich die Verhältnisse bezüglich der Haftfähigkeit bei anderen Stoffen gestalten und vor allem, inwiefern die Haftfähigkeit von der chemischen Zusammensetzung der haftenden Teilchen beeinflußt wird und in welchem Maße dieser Einfluß bei der Elektrolytwirkung auf die Haftfähigkeit zum Ausdruck gelangt. Es ist von vornherein zu erwarten, daß in dieser Beziehung ein wesentlicher und charakteristischer Unterschied zwischen den sauren, den salzartigen und den basischen Stoffen besteht, und zwar in dem Sinne, daß es bei den sauren Stoffen vorwiegend auf die Kationen-, bei den basischen vorwiegend auf die Anionenwirkung ankommt, und bei den salzartigen Stoffen ein amphoteres Verhalten auftritt. Die Untersuchungen, die teils in der vorliegenden Arbeit enthalten sind und teils in den folgenden Mitteilungen beschrieben werden sollen, beziehen sich vor allem auf diese Probleme. Es dürften diese Untersuchungen zugleich auch zur Beantwortung der Frage beitragen, inwiefern eine Gesetzmäßigkeit bezüglich des Zusammenhanges zwischen der Stabilität der Sole und der chemischen Zusammensetzung des dispersen Anteils besteht.

Wie gesagt, lassen sich die Haftversuche ohne besondere Schwierigkeiten mit verschiedenen festen Stoffen ausführen. Zu unserem Zwecke eignet sich unter anderen besonders das Bariumsulfat, und zwar der natürliche Baryt (Schwerspat), der bekanntlich in sehr schön ausgebildeten Kristallen von großer Reinheit vorkommt. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich auf die Haftfähigkeit von mikroskopischen Barytteilchen an der Oberfläche von Barytkristallen in wässerigen Lösungen einiger starker Elektrolyte.

4. Die Bestimmungen der Haftfähigkeit haben wir mit homodispersen Barytsuspensionen an polierten Barytplatten mittels der Abreißwinkelmethode ausgeführt. Homodisperse Barytpulver wurden aus gemahlenem Barytkristall durch fraktionierte Sedimentation dargestellt. Zur Herstellung der Haftplatten haben wir aus sorgfältig ausgewählten Barytkristallen planparallele Platten einer Größe von etwa 4×5 cm geschnitten, die sorgfältig poliert und dann mit Alkohol und mit Wasser gewaschen wurden. Die Messungen haben

wir mit mehreren Barytplatten von verschiedener Herkunft ausgeführt. In weiterem sind wir genau so verfahren, wie es in einer früheren Arbeit bereits ausführlich beschrieben wurde.

Zunächst haben wir die Haftfähigkeit mit verschiedenen homodispersen Barytpulvern in elektrolytfreiem (in zweimal destilliertem) Wasser an verschiedenen Barytkristallen gemessen. Diese Messungen geben uns erstens darüber eine Auskunft, inwiefern die Haftfähigkeit der Barytteilchen von der Herkunft der Barytkristalle unabhängig ist, d. h. inwiefern die Messungen reproduzierbar sind. Zweitens können wir aus diesen Messungen zugleich die Abhängigkeit der Haftfähigkeit von der Teilchengröße feststellen, woraus sich auf Grund der früheren Ausführungen auf die Hydrophilie der Barytoberfläche schließen läßt. Die Messungen des Abreißwinkels wurden mit drei verschiedenen (I., II., III.) Platten und mit sechs verschiedenen Barytpulvern ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle I. zusammengestellt.

Tabelle I. Abreißwinkel von homodispersen Barytsuspensionen in Wasser an drei verschiedenen Barytplatten.

Teilchenrad. in μ	I. Kristall		II. Kristall		III. Kristall		Mittelwerte		
	α^0	$\sin\alpha$	α^0	$\sin\alpha$	α^0	$\sin\alpha$	α^0	$\sin\alpha$	p dyn/qcm
2,1	37,2	0,604	37,8	0,614	—	—	37,5	0,608	0,6
5,6	36,3	0,592	36,3	0,592	36,3	0,592	36,3	0,592	1,5
7,9	37,4	0,607	36,7	0,599	37,5	0,610	37,2	0,605	2,1
16,5	39,3	0,634	39,1	0,631	39,3	0,634	39,2	0,633	4,7
18,6	39,5	0,637	39,3	0,634	39,6	0,639	39,5	0,637	5,3
31,9	40,4	0,649	40,3	0,648	40,6	0,651	40,4	0,649	9,4

Es ist aus der Tabelle I ersichtlich, daß der Abreißwinkel unabhängig von der Herkunft der Barytkristalle ist; beim gleichen Teilchenradius stimmen die α-Werte bei den drei verschiedenen Barytplatten innerhalb der Versuchsfehler überein. Diese Ergebnisse sprechen — in Übereinstimmung mit jenen beim Quarz — dafür, daß die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen bestimmter Größe in reinem Wasser eine für die stoffliche Beschaffenheit der haftenden Teilchen charakteristische Größe darstellt. Eine strenge Voraussetzung der Reproduzierbarkeit dieser Werte ist freilich die vollkommene Reinheit der Oberfläche. Eine fettfreie Kristalloberfläche, die mit eigenem Pulver poliert wurde, läßt sich durch Abspülen mit verhältnismäßig wenig Wasser in reproduzierbaren Zustand bringen. Auch solche Kristalle, die mit Elektrolytlösungen behandelt wurden, lassen sich je nach der Art des Elektrolyts mit mehr oder weniger Wasser von den fremden Ionen befreien. Jedenfalls ist das Auswaschen einer mit Elektrolyten verunreinigten Barytoberfläche manchmal eine sehr langwierige Arbeit. Besonders die mehrwertigen Ionen lassen sich sehr schwer entfernen. In solchen Fällen hat sich auch hier — wie beim Quarz — der Umweg bewährt, daß man die verunreinigte Barytplatte zunächst mit einer verdünnten Lösung eines leicht auswaschbaren Elektrolytes — z. B. mit Salzsäure, mit Schwefelsäure oder mit Bariumchloridlösung — ausspült und nachher mit destilliertem Wasser wäscht.

Aus den in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnissen geht ferner hervor, daß die Haftfähigkeit der Barytteilchen in elektrolytfreiem Wasser von der Teilchengröße gleicherweise abhängt wie die der Quarzteilchen. Wie Fig. 1 zeigt, ändert sich der Abreißwinkel mit zunehmender Teilchengröße sowohl beim Baryt wie beim Quarz entsprechend einer ansteigenden Kurve, die bei einer mittleren Teilchengröße ein Minimum aufweist.

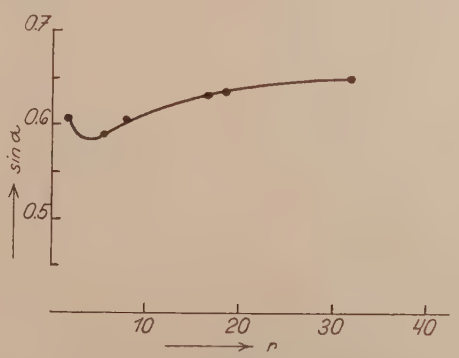


Fig. 1. Die Abhängigkeit des Abreißwinkels von der Teilchengröße.

Berechnet man die spezifische Haftfähigkeit unter Benutzung der Gleichung

$$p = \frac{4}{3} r (\varrho - \varrho_f) g \cdot \sin\alpha ,$$

so erhält man — wie die letzte Kolumne in der

Tabelle I zeigt — mit der Teilchengröße zunehmende Zahlenwerte. Dieser Befund dürfte auch hier dafür sprechen, daß die Oberfläche der Teilchen und der Haftwand von einer Lyosphäre merklicher Dicke umhüllt ist, die in um so größerem Maße deformiert wird und damit der Abstand zwischen den Teilchen und der Wand um so kleiner wird, je größer und schwerer die abgesetzten Teilchen sind.

Ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen dem Quarz und dem Baryt in der Größe der Haftfähigkeit. Die Haftfähigkeit des Baryts ist wesentlich größer als die des Quarzes. Der Abreißwinkel variiert beim Quarz in destilliertem Wasser je nach der Teilchengröße zwischen etwa 3° und 30°; dagegen liegen die Abreißwinkelwerte beim Baryt oberhalb 35°. Dies steht übrigens sehr gut damit in Übereinstimmung, daß das elektrokinetische Potential der Barytteilchen wesentlich kleiner ist als das der Quarzteilchen. Mit der mikroskopischen Methode haben wir für die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der natürlichen Barytteilchen in Wasser einen Wert von —0,8 μ/sec/Volt/cm feststellen können, während die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen einen etwa drei- bis viermal so großen Wert besitzt. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen dem Baryt und dem Quarz besteht darin, daß sich die Haftfähigkeit der Barytteilchen mit der Teilchengröße in wesentlich kleinerem Maße ändert als die der Quarzteilchen; die sin α, r-Kurve verläuft beim Baryt — wie dies Fig. 1 zeigt — viel flacher als beim Quarz. Dies dürfte dafür sprechen, daß die Lyosphäre beim Baryt dünner und somit weniger deformierbar ist, daß also der Baryt ein weniger hydrophiler Stoff ist als der Quarz.

5. Nun haben wir im folgenden den Einfluß einiger starker Elektrolyte auf die Haftfähigkeit der Barytteilchen untersucht. Da die reine Barytoberfläche im Wasser schwach negativ geladen ist, konnte man vermuten, daß bei der Elektrolytwirkung auf die Haftfähigkeit der Barytteilchen vor allem gleichfalls die Kationen einen maßgebenden Einfluß haben. Um die Wirkung der verschiedenen Kationen vergleichen zu können, wurde der Abreißwinkel eines homodispersen Barytpulvers mit 18,6 μ Teilchengröße in verschiedenen Chloridlösungen bei verschiedener Konzentration gemessen. Vor allem haben wir den Einfluß der Alkalichloride untersucht. Die Ergebnisse der mit LiCl-, NaCl- und mit KCl-Lösungen ausgeführten Messungen sind in der Tabelle II und in Fig. 2 zusammengestellt. Hier bedeutet c die Konzentration der Lösungen in Millimolen pro Liter; α ist der Abreißwinkel und u stellt die mit der mikroskopischen Methode bestimmte Wanderungsgeschwindigkeit von Barytteilchen einer Größe von etwa 1—2 μ dar.

Aus diesen Ergebnissen tritt vor allem hervor, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen dem

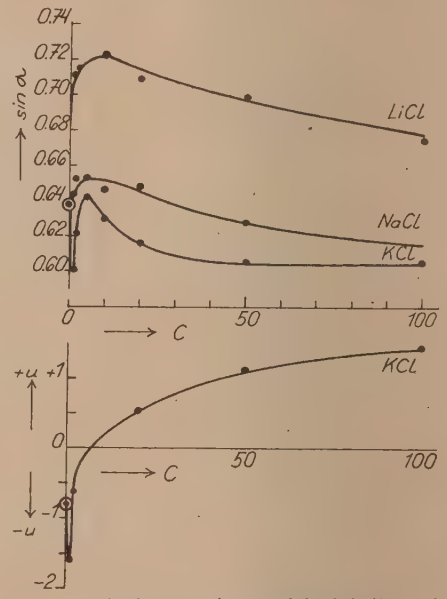


Fig. 2. Die Änderung der Haftfähigkeit und der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Barytteilchen in Alkalichloridlösungen.

Tabelle II.

c Mill./Lit.	LiCl			NaCl			KCl		
	α^0	sin α	u	α^0	sin α	u	α^0	sin α	u
0	39,6	0,639	—0,8	39,6	0,639	—0,8	39,6	0,639	—0,8
1	45,4	0,712	—	40,0	0,642	—	37,3	0,607	—1,68
2	45,7	0,715	—	40,8	0,653	—	38,3	0,621	—0,6
5	45,5	0,713	—	40,8	0,653	—	39,9	0,642	0
10	46,4	0,724	0	40,3	0,647	+	39,0	0,630	+
20	45,2	0,709	+	40,4	0,648	+	38,0	0,617	+0,56
50	43,7	0,691	+	38,9	0,628	+	37,3	0,606	+1,2
100	42,6	0,675	+	36,7	0,597	+	37,3	0,606	+1,4

Verhalten des Baryts und dem des Quarzes in Alkalichloridlösungen besteht. Zunächst zeigt die Haftfähigkeit der Barytteilchen eine viel kleinere Änderung als die der Quarzteilchen. Der Abreißwinkel variiert hier bis zu einer Konzentration von 100 Millimol pro Liter im ganzen innerhalb einiger Grade, während er beim Quarz durch Zusatz von 100 Millimol KCl eine Zunahme von etwa 40° zeigt. Zweitens ist auch der Charakter der Änderung der Haftfähigkeit von anderer Art. Die Haftfähigkeit nimmt in LiCl- und NaCl-Lösungen mit der Konzentration zunächst zu, erreicht ein Maximum, dann nimmt sie langsam ab; dagegen zeigt die Haftfähigkeit ein ausgesprochenes Minimum in KCl-Lösung bei kleiner Konzentration. Man findet die lyotrope Reihe der Alkaliionen auch hier deutlich ausgeprägt, aber — vorläufig — im entgegengesetzten Sinne wie beim Quarz; die Alkalichloride erhöhen hier den Abreißwinkel in der folgenden Reihe:

$$KCl < NaCl < LiCl$$

während beim Quarz die größte Zunahme der Haftfähigkeit in äquimolaren Lösungen beim KCl zu finden ist.

Dieses anscheinend anomale Verhalten des Baryts läßt sich mit der geringen negativen Ladung und mit der Umladung der Barytoberfläche erklären. Wie aus den Ergebnissen der kataphoretischen Bestimmungen ersichtlich ist, lädt sich der ursprünglich negative Baryt bereits in Alkalichloridlösungen um. Es ist jedenfalls in der Praxis ein besonderer Fall, daß einwertige Ionen eine Umladung veranlassen. Immerhin ist dies auch theoretisch nicht unmöglich, denn im Grunde ist nur eine entsprechend große Adsorptionsfähigkeit die einzig nötige Voraussetzung einer Umladung. Je größer die ursprüngliche Ladung des Adsorbens ist, um so größer muß auch die adsorbierte Ionenmenge sein, um eine Umladung unter sonst gleichen Bedingungen eintreten zu lassen. Falls die Ladung klein, die Adsorptionsfähigkeit aber genügend groß ist — wie dies beim Baryt offenbar der Fall ist — so kann eine Umladung bereits in Lösungen einwertiger Ionen eintreten. Wie die Adsorption, so wird auch die Umladung durch gleichwertige Ionen entsprechend der lyotropen Reihe erfolgen. In der Tat sehen wir, daß die drei Alkalichloride auf den Ladungssinn der Barytteilchen in der folgenden Reihe wirken:

$$LiCl < NaCl < KCl,$$

also in umgekehrter Reihe, wie sie die Haftfähigkeit erhöhen.

Deutlich kommt auch der Parallelismus zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit zum Ausdruck. Es ist insbesondere beim Kaliumchlorid ersichtlich, daß man es mit zunehmender Konzentration zunächst mit einer Zunahme der negativen Ladung, dann mit einer Entladung und schließlich mit einer Umladung zu tun hat. Mit diesen Ladungsänderungen ändert sich parallel die Haftfähigkeit. Der Zunahme der negativen Ladung entspricht eine Abnahme der Haftfähigkeit, die sin α, c-Kurve geht durch ein Minimum; dann nimmt die Haftfähigkeit im isoelektrischen Gebiet zu, um nach Erreichen eines Maximums entsprechend der zunehmenden positiven Ladung wieder abzunehmen. Beim NaCl und noch mehr beim LiCl ist die umladende Wirkung infolge der kleineren Adsorbierbarkeit dieser Elektrolyte geringer; die Umladung tritt in diesen Lösungen bei größerer Konzentration ein, und auch die aufladende Wirkung und dementsprechend auch die Abnahme der Haftfähigkeit im negativen Gebiete verschwindet bei diesen Salzen. Das isoelektrische Gebiet ist sehr flach, der isoelektrische Punkt läßt sich experimentell sehr schwer bestimmen, dementsprechend gehen auch die sin α, c-Kurven durch ein sehr flaches Maximum.

6. Dem Wesen nach finden wir bei den zwei- und dreiwertigen Chloriden — wie dies die Ergebnisse in der Tabelle III und in Fig. 3 und 4 zeigen

Tabelle III.

c Millimol/L.	α^0	sin α	u
	$BaCl_2$-Lösung		
0	39,6	0,639	—0,8
0,08	38,0	0,616	—0,86
0,4	47,0	0,731	+
0,8	45,5	0,707	+0,7
1,5	—	—	+0,9
3,9	43,0	0,862	+1,2
7,8	42,0	0,670	+1,3
15,6	—	—	+1,4
39,0	40,0	0,643	
78	32,0	0,530	
	$AlCl_3$-Lösung		
0	39,6	0,639	—0,8
0,0005	33,8	0,557	—1,3
0,0008	31,4	0,522	—
0,001	34,5	0,567	—1,7
0,002	35,4	0,580	—0,9
0,01	36,3	0,592	—
0,02	36,7	0,598	+
0,1	37,1	0,583	+1,6
1,1	33,2	0,549	+2,6
2,3	32,6	0,539	
5,7	31,2	0,518	
11,4	31,3	0,520	
57,1	29,7	0,496	
114,2	28,5	0,478	

— dieselben Verhältnisse wie beim Kaliumchlorid. Nur treten hier die Änderungen der Haftfähigkeit und die der elektrokinetischen Eigenschaften entsprechend der höheren Wertigkeit bei kleineren Konzentrationen auf als bei den Alkalichloriden.

Wie aus den Zahlenwerten in der Tabelle III ersichtlich ist, tritt auch hier zunächst eine Zunahme der negativen Wanderungsgeschwindigkeit und damit parallel eine Abnahme der Haftfähigkeit ein; sowohl die $\sin\alpha$, c- wie die u, c-Kurve geht bei kleinen Konzentrationen durch ein scharfes Minimum. Dann nimmt die Haftfähigkeit mit weiterer Zunahme der Konzentration wieder zu, erreicht ein Maximum bei isoelektrischem Punkt, um im positiven Gebiet entsprechend der zunehmenden positiven Ladung wieder abzunehmen.

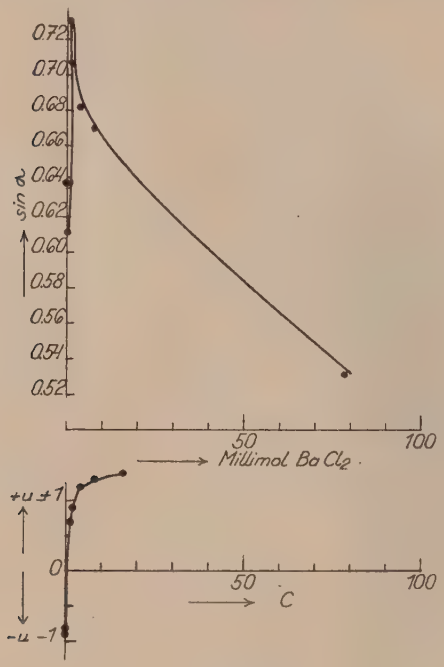


Fig. 3

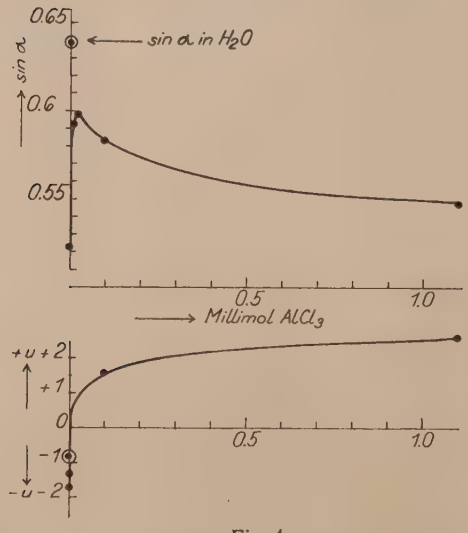


Fig. 4

Die anfängliche Abnahme der Haftfähigkeit bei kleinen Konzentrationen der mehrwertigen Neutralsalze stellt gleichfalls einen Unterschied zwischen dem Verhalten des Baryts und des Quarzes dar. Beim Quarz findet man nämlich bei keinem neutralen Elektrolyten eine Abnahme der Haftfähigkeit in kleinen Konzentrationen. Dieses Verhalten des Baryts hängt offenbar mit seinem amphoteren Charakter zusammen und läßt sich nur auf eine Anionenwirkung, auf eine bedeutsame Anionenadsorption, zurückführen. Eine Zunahme der negativen Ladung kann nämlich die Kationenwirkung nicht veranlassen.

7. Um den Einfluß der Anionen auf die Haftfähigkeit der Barytteilchen zu untersuchen, haben wir den Abreißwinkel außer in KCl- noch in K_2SO_4- und in K_3PO_4-Lösungen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle IV und in Fig. 5 dargestellt.

Tabelle IV.

c Millimol/L.	α	$\sin\alpha$	u
	K_2SO_4		
0	39,6	0,639	—0,8
0,1	36,3	0,593	—1,2
1	36,2	0,591	—1,6
2	35,0	0,574	—1,7
5	34,7	0,570	—1,8
10	33,4	0,552	—1,9
20	36,3	0,592	—1,6
50	35,2	0,578	+0,43
100	35,1	0,575	+1,1
	K_3PO_4		
0	39,6	0,639	—0,8
0,1	36,9	0,600	—
1	36,5	0,595	—1,1
2	35,8	0,584	—1,4
5	35,6	0,582	—0,7
10	36,4	0,593	—
20	38,2	0,618	+
50	36,5	0,595	+1,4
100	36,0	0,587	—

Es ist insbesondere aus der Fig. 5 ersichtlich, daß ein bedeutsamer quantitativer Unterschied zwischen der Wirkung dieser drei Neutralsalze besteht. Der Charakter der $\sin\alpha$, c-Kurve ist bei jedem dieser Salze derselbe, die Maxima und Minima liegen aber bei verschiedenen Konzen-

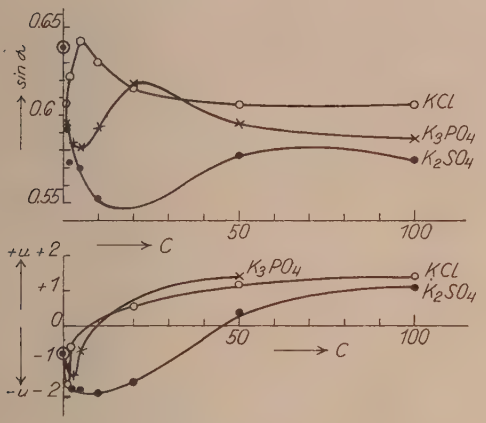


Fig. 5

trationen. Auffallend ist die Reihenfolge, in der diese Salze sowohl die Haftfähigkeit wie das elektrokinetische Potential beeinflussen. Die größte Wirkung hat das Kaliumsulfat, dann kommt das Kaliumphosphat und schließlich das Kaliumchlorid. Die Wertigkeitsregel scheint also nicht gültig zu sein. Besonders deutlich kommen diese Unterschiede bei kleinen Konzentrationen, also in der Wirkung im negativen Gebiet, zum Ausdruck; das Sulfation zeigt hier die größte Aufladungsfähigkeit und dementsprechend die größte Erniedrigung der Haftfähigkeit.

Man findet dem Wesen nach dieselben Verhältnisse auch bei den Säuren dieser drei Anionen. Wie die Ergebnisse in der Tabelle V und in Fig. 6 zeigen, ordnen sich diese Ionen nach ihrer Wirkung auch hier in der Reihenfolge:

$$SO_4'' > PO_4''' > Cl'.$$

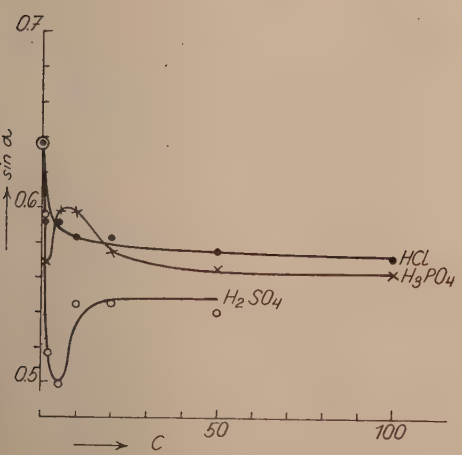


Fig. 6

Tabelle V.

c Millimol/ Liter	HCl		H_2SO_4		H_3PO_4	
	α	sin α	α	sin α	α	sin α
0	39,6	0,638	39,6	0,638	39,6	0,638
0,1	36,2	0,591	34,4	0,595	—	—
1	36,2	0,591	—	—	34,7	0,569
2	—	—	31,1	0,517	—	—
5	36,2	0,591	29,9	0,499	36,7	0,598
10	35,5	0,582	32,9	0,544	36,6	0,597
20	35,5	0,582	33,0	0,545	34,9	0,573
50	35,2	0,577	32,7	0,540	34,4	0,565
100	34,8	0,571	34,9	0,573	31,1	0,517
200	34,2	0,563	34,0	0,559	32,5	0,538

Das SO_4''-Ion übt also auch in diesem Falle den größten Einfluß aus, insbesondere die größte erniedrigende Wirkung auf die Haftfähigkeit der Barytteilchen. Diese spezielle große Wirkung der Sulfate hängt wohl damit zusammen, daß das SO_4''-Ion als ein arteigenes Ion des Bariumsulfates an Baryt in größerem Maße adsorbiert wird und somit die Oberflächeneigenschaften des Baryts in größerem Maße beeinflußt als die artfremden, wenn auch höherwertigen Ionen.

8. Zusammenfassend läßt sich auf Grund der angeführten Untersuchungen sagen, daß sich das Bariumsulfat gegenüber den starken Elektrolyten bezüglich der Haftfähigkeit im Gegensatz zum Quarz wie ein amphoterer Stoff verhält. Während bei dem stark negativen Quarz vorwiegend die Kationen wirksam sind, gelangt bei dem Bariumsulfat — als bei einem schwach geladenen, salzartigen Stoff — sowohl die Wirkung der Kationen wie die der Anionen zur Geltung. In der speziellen Wirkung der Sulfate auf die Haftfähigkeit der Barytteilchen kommt wohl die Regelmäßigkeit zum Ausdruck, daß solche Elektrolyte, die mit den haftenden Teilchen arteigene Ionen enthalten, die Haftfähigkeit in besonders großem Maße beeinflussen. Beim SO_4''-Ion äußert sich dieses ausgezeichnete Verhalten insbesondere in der starken Erniedrigung der Haftfähigkeit im negativen Gebiet. Daraus läßt sich wohl zugleich darauf schließen, daß die wässerigen Bariumsulfatdispersionen insbesondere mit Sulfaten, vor allem mit verdünnter Schwefelsäure, stabilisiert werden können. — Neben diesen Eigenartigkeiten findet man auch bei dem Baryt wie beim Quarz eine enge Beziehung zwischen der Haftfähigkeit und den Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Haftfähigkeit von homodispersen — aus natürlichen Barytkristallen dargestellten — Bariumsulfatpulvern im Wasser und in

wässerigen Elektrolytlösungen an natürlichen Barytkristallen mit der Abreißwinkelmethode untersucht. Parallel mit den Messungen des Abreißwinkels wird auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Barytteilchen bestimmt.

2. Es wird gezeigt, daß sich die Haftfähigkeit der Barytteilchen in destilliertem Wasser mit der Teilchengröße entsprechend einer Kurve ändert, die bei einer mittleren Teilchengröße durch ein Minimum geht und sich einem Grenzwert nähert. Die spezifische Haftfähigkeit variiert je nach der Teilchengröße zwischen 0,5 und 10 Dyn/cm². Die Haftfähigkeit der Barytteilchen ist im Wasser etwa zehnmal so groß wie die der Quarzteilchen. Es wird im Zusammenhang mit diesen Messungen darauf hingewiesen, daß die Haftfähigkeit in reinen Flüssigkeiten — z. B. in reinem Wasser — eine für die stoffliche Zusammensetzung der haftenden Teilchen charakteristische Größe darstellt.

3. Aus den in den Elektrolytlösungen ausgeführten Bestimmungen des Abreißwinkels geht hervor, daß sich das Bariumsulfat bezüglich der Haftfähigkeit gegenüber den starken Elektrolyten wie ein amphoterer Stoff verhält, indem beim Einfluß der Elektrolyte auf seine Haftfähigkeit sowohl die Kationen wie die Anionen maßgebend sind.

4. Die Kationen wirken entladend bzw. umladend bei entsprechender Konzentration auf die — ursprünglich negativ geladene — Barytoberfläche; die Umladung tritt bereits in den Lösungen von einwertigen Kationen (Li, Na, K) auf. Die Leichtigkeit, mit der sich die Barytoberfläche umladen läßt, ist auf die geringe Eigenladung zurückzuführen. Der entladenden bzw. umladenden Wirkung der Kationen wirken die Anionen entgegen, und zwar in den meisten Fällen in dem Maße, daß bei kleinen Konzentrationen zunächst eine Erhöhung der negativen Ladung eintritt. Die Überlagerung der Kationen- und Anionenwirkung ergibt die folgende Änderung der Haftfähigkeit mit zunehmender Konzentration der meisten Elektrolyte: Entsprechend der zunehmenden negativen Ladung nimmt die Haftfähigkeit mit steigender Konzentration ab, dann nimmt sie infolge der entladenen Wirkung der Kationen zu, erreicht beim isoelektrischen Punkt ein Maximum, um im positiven Gebiet wieder abzunehmen.

5. Es gelangt sowohl bei dem Einfluß der Kationen wie bei dem der Anionen die Wertigkeitsregel und die Regel der lyotropen Reihe zur Geltung. Eine Ausnahme stellen in dieser Beziehung die Sulfate dar, indem sie sowohl die Haftfähigkeit wie das elektrokinetische Potential in größerem Maße beeinflussen als die anderen, sogar höherwertigen Elektrolyte. Das besondere Verhalten der Sulfate ist darauf zurückzuführen, daß das SO_4''-Ion — als ein arteigenes Ion — an Bariumsulfat in größerem Maße adsorbiert wird als die artfremden Ionen. Aus dem Befund, daß die Sulfate in kleinen Konzentrationen die Haftfähigkeit der Barytteilchen bedeutsam erniedrigen, läßt sich folgern, daß die Bariumsulfatsuspensionen, insbesondere mit Sulfaten, vor allem mit verdünnter Schwefelsäure, stabilisiert werden sollten.

6. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der mit Quarz ausgeführten Untersuchungen besteht auch beim Baryt eine enge Beziehung zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der der elektrischen Doppelschicht durch Einwirkung der Elektrolyte.

Über Kapillarsysteme, XIX/8.

Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. [Experimenteller Teil. Fortsetzung*).]

Von Erich Manegold.

(Eingegangen am 19. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

9. Metalle. a) Die Permeation von Gasen durch Metalle ist zwar schon vielfach untersucht worden, man findet aber nur wenige Arbeiten, die nach Methode und Versuchsdaten geeignet sind, den Permeationskoeffizienten berechnen zu lassen. Wir wollen uns im wesentlichen auf die Permeation von H_2 beschränken, da dieses Gas am eingehendsten studiert wurde und nur für dieses mehrere verschiedene Metalle unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen miteinander verglichen werden können.

Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, daß dasselbe Metall, je nach der Art der Verarbeitung und Vorbehandlung, auch verschiedene Absorptionskoeffizienten zeigen kann. Es müßten also eigentlich, um eindeutige Angaben über die Permeationskoeffizienten machen zu können, von

*) Der erste Teil findet sich Kolloid-Z. **82**, 269 (1938).

ein und derselben Metallprobe sowohl die Absorption wie die Permeation bei denselben Drucken und Temperaturen gemessen sein. Das ist leider nicht der Fall. Man muß sich also vorerst damit begnügen, die besten Absorptionsmessungen einerseits mit den vollständigsten Permeationsmessungen anderseits zu kombinieren. Freilich bleiben dann aus der Fülle von Untersuchungen nur wenige übrig, die im folgenden ausgewertet sind.

Die Resultate Sieverts[46]) über die Absorption von H_2 in Cu, Fe und Ni lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) Die absorbierte Gasmenge (ccm, auf 0° und 760 mm reduziert) ist unabhängig von der Metalloberfläche und proportional dem Gewicht des Metalls.

b) Sie ist proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck.

c) Sie wächst mit der Temperatur.

d) Sie nimmt beim Schmelzpunkt für das flüssige Metall sprunghaft höhere Werte an.

Die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit — der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten ist linear von $1/T$ abhängig — und die Proportionalität der Absorption mit der Quadratwurzel aus dem Gasdruck ermöglichen es, für die Permeationsmessungen, die wir von anderen Autoren übernehmen müssen, die Absorptionskoeffizienten bzw. Verteilungskoeffizienten und damit die inneren Permeationskoeffizienten $(\delta^* d)_i$ zu berechnen.

Besondere Schwierigkeiten liegen beim Palladium vor, da sich seine Absorptions- und Permeationseigenschaften auch durch die Behandlung mit Wasserstoff selbst sehr ändern. Hinzu kommt noch, daß die eigentliche Absorption zeitweilig durch Oberflächenadsorption überdeckt sein kann[47]).

[Eine seltsame Beobachtung Graham's[48]) verdient hier Interesse: Durch wiederholtes Be- und Entladen von Palladium mit Wasserstoff konnte er einen Draht verlängern und verkürzen, doch überwog stets die Verkürzung, so daß schließlich eine irreversible Verkürzung von 15 Proz. erreicht wurde. Hierbei nahm das spezifische Gewicht des Pd sehr wenig zu.]

Die Abhängigkeit der Absorption von H_2 durch Palladium ist nach Messungen Sieverts[49]) in einer glatten, mit steigender Temperatur fallenden, Kurve wiederzugeben. Die fünf von ihm berechneten Isothermen lassen sich in der Form darstellen:

$$m = k_1 \sqrt{p} + k_2,$$

worin m die absorbierte Menge in g/ccm und p den Druck in mm Hg bezeichnet. Für 138° z. B. beträgt $k_1 = 9{,}19 \cdot 10^{-5}$, $k_2 = 0{,}285 \cdot 10^{-5}$ und für 415° $k_1 = 4{,}10 \cdot 10^{-5}$, $k_2 = 0{,}0158 \cdot 10^{-5}$.

Mit steigender Temperatur wird k_2 gegen k_1 schnell sehr klein. Hiernach kann man in erster Näherung $m = \text{const} \sqrt{p}$ setzen, eine Beziehung, die bei den anderen untersuchten Metallen ziemlich streng gilt[50]).

(Holt, Edgar und Firth kommen dagegen bei ihren Messungen an „aktiviertem" Palladium zu ganz anderen Resultaten. Sie finden die Absorption annähernd proportional p^2.)

Die umfangreichen Permeationsmessungen von Schmidt[51]) leiden darunter, daß die gemessenen Gasvolumina nicht überall dieselbe Temperatur haben können. Seine Absorptionsversuche geben keine Möglichkeit, aus den erhaltenen Werten auf andere Druck- und Temperaturverhältnisse zu schließen. Wenn wir doch einige seiner Daten über Palladium angeben, so müssen wir darauf hinweisen, daß wir unsere Angaben nur unter großem Vorbehalt machen und ihnen nur orientierenden Charakter zuschreiben.

Wir haben für die Berechnung der Absorptionskoeffizienten die Temperaturabhängigkeit nach Sieverts und als Druckabhängigkeit Proportionalität mit $\sqrt{p}$ vorausgesetzt.

Bei den Permeationsmessungen an den übrigen Metallen folgen wir in erster Linie den Angaben von Deming und Hendricks[52]), die zwar auch keine gut reproduzierbaren Werte erhielten, aber doch ihrer Versuchsanordnung nach — sie verwenden Metallplatten zwischen zwei Kammern, während sonst meist Rohre benutzt wurden — am ehesten untereinander vergleichbare Resultate gewinnen lassen.

Ferner behandeln wir die sehr sorgfältigen

[46]) A. Sieverts, Z. physik. Chem. **77**, 591 (1911). „Die Löslichkeit von H_2 in Cu, Fe und Ni"; vgl. a. O. Kubaschewski, Z. f. Elektrochem. **44**, 152 (1938), „Die Löslichkeit von Gasen in Metallen."

[47]) A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, Z. physik. Chem. **82**, 513 (1913). „Die Sorption von H_2 durch Palladiumblech."

[48]) Th. Graham, Ann. Chem. **150** (N. R. 74), 353 (1869). „Über das Verhalten des H_2 zu Palladium."

[49]) A. Sieverts, Z. physik. Chem. **88**, 103 (1914). „Palladium und Wasserstoff."

[50]) Vgl. auch Richardson, Nicol und Parnell, Philos. Mag. **8**, 1 (1904).

[51]) N. G. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **13**, 747 (1904).

[52]) H. G. Deming und B. C. Hendricks, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2857 (1923). „The Diffusion of H_2 through Metals."

Untersuchungen von C. J. Smithells und C. E. Ransley[53]), die sich u. a. mit dem Einfluß von Oberflächenschichten auf die Permeabilität der Metalle für Gase befassen.

Tabelle XXXIX.

Temperatur t^0 C	Verteilungskoeffizient τ	Permeationskoeffizienten qcm/sec $\delta^* d$	$[\delta^* d]_i$	Absorptionskoeffizient b' g/ccm
Kupfer (Deming, Sieverts): $F = 1$ qcm, $d = 0{,}0391$ cm, $p_e \cong 760$ mm, $p_a = 0{,}0$ mm.				
500	$3{,}67 \cdot 10^{-2}$	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	$250{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}17 \cdot 10^{-6}$
550	5,81	12,0	206,0	1,687
605	8,77	15,0	171,8	2,40
645	11,33	17,0	150,2	3,035
687	14,93	24,0	160,5	3,785
770	25,6	33,0	128,6	6,08
Nickel (Deming, Sieverts): $F = 1$ qcm, $d = 0{,}086$ cm, $p_e \cong 760$ mm, $p_a = 0{,}0$ mm.				
403	0,85	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	$3{,}06 \cdot 10^{-6}$	$31{,}25 \cdot 10^{-6}$
450	1,05	5,0	4,74	35,25
527	1,43	16,0	11,25	42,85
580	1,68	24,0	14,21	48,75
600	1,79	37,0	20,64	50,95
665	2,24	68,0	30,27	58,40
695	2,45	108,2	44,2	61,60
745	2,80	152,0	54,4	67,20
Palladium (Schmidt, Sieverts): $F \cong 9$ qcm, $d = 0{,}04$ cm, $p_e = 740$ bis 764 mm, $p_a = 440$ bis 600 mm.				
140	43,2	$36{,}3 \cdot 10^{-6}$	$0{,}84 \cdot 10^{-6}$	$4530 \cdot 10^{-6}$
170	30,7	60,6	1,80	3310
180	30,8	70,1	2,28	3063
198	27,3	76,5	2,80	2648
225	25,5	137,8	5,4	2245
280	21,5	250	11,65	1782
300	20,9	281	13,4	1643
476 (Holt)	34,0	765 $p_e \cong 760$	22,5	1116
1050 (Grah.)	47,6	3220 $p_a = 0$	67,6	871
Zink (Deming): $F = 1$ qcm, $d = 0{,}1$ cm, $p_e \cong 760$, $p_a = 0{,}0$ mm.				
375		$0{,}88 \cdot 10^{-6}$		
Blei (Deming): $F = 1$ qcm, $d = 0{,}1$ cm, $p_e \cong 760$ mm, $p_a = 0{,}0$ mm.				
265		$0{,}61 \cdot 10^{-6}$		
Platin (Winkelmann*): $F = 1$ qm, $d = 0{,}01$ cm, $p_e \cong 760$ mm, $p_a = 0{,}0$ mm.				
Rotglut		$18 \cdot 10^{-6}$		
helle Rotglut		79		

*) Winkelmann, Ann. Physik (4) **8**, 388 (1902).

b) Smithells und Ransley[54]) untersuchen die Permeation von Wasserstoff durch Aluminium. Besondere Aufmerksamkeit wenden sie dabei den anhaftenden Oberflächenfilmen aus Aluminiumoxyd zu.

In einer früheren Arbeit haben die Verfasser gezeigt, daß die Permeation eines Gases in ein festes Metall von der Oberflächenadsorption abhängt und deutlich von der Gegenwart eines Oxydfilmes beeinflußt wird. Nach Pilling und Bedworth [J. Inst. Metals **29**, 573 (1923)] soll ein Al_2O_3-Film von der Dicke $d = 0{,}00002$ cm auf der Oberfläche des Al für O_2 undurchdringlich sein. Die Verfasser untersuchen nun systematisch die Diapermeation des H_2 durch gewöhnliches Aluminium, durch anodisch oxydiertes Aluminium und durch Aluminium, dessen Ober-

[53]) C. J. Smithells und C. E. Ransley, Proc. Roy. Soc. London **150**, 172; **152**, 706 (1935). „The Diffusion of Gases through Metals."

[54]) C. J. Smithells und C. E. Ransley, Proc. Roy. Soc. London **152**, 706 (1935). „The Diffusion of Gases through Metals." II. „Diffusion of Hydrogen through Aluminium." Vgl. Proc. Roy. Soc. London **150**, 172 (1935). ($H_2 \rightarrow$Mo), ($N_2 \rightarrow$Mo), ($H_2 \rightarrow$Cu), ($H_2 \rightarrow$Fe).

flächenfilm im Vakuum durch Abschaben entfernt ist.

Die Resultate ergeben, daß in dem untersuchten Temperaturbereich von 500 bis 600° C (Schmelzpunkt 657°) das Aluminium für Wasserstoff permeabel ist und daß die Permeationsgeschwindigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt.

Die verwendeten Al-Rohre hatten einen äußeren Durchmesser von 0,32 cm und eine Wandstärke von 0,045 cm. Die erhitzte Rohrlänge betrug 3—4 cm.

Die Analyse des Aluminiums ergab:

0,03 Proz. Cu,
0,90 Proz. Fe,
0,03 Proz. Mn,
0,4 Proz. Si,
0,17 Proz. Zn.

Die Abschabung der inneren und äußeren Oberfläche wurde mit feinen Stahlbürsten durchgeführt, die in der fertig montierten Apparatur mittels eines Elektromagneten an der Oberfläche entlang geführt werden konnten.

„Die Bürsten erwiesen sich als sehr wirksam, sie erzeugten deutliche Kratzer auf der Oberfläche und eine beträchtliche Menge abgeschabten Materials sammelte sich auf dem Boden des Diffusionsrohres."

Die Verfasser messen die Permeabilität (D) durch das Gasvolumen in ccm (reduziert auf Normalbedingungen), das pro qcm und pro sec durch eine 0,1 cm dicke Wand hindurchtritt.

$$p_e \approx \text{const}, \quad p_a = 0.$$

Die Umrechnungsgleichung lautet:

$$(\delta^* d) = \frac{D\, 0{,}1\, p_0\, T}{p_e\, 273}.$$

Der Einfluß der Oberflächenbehandlung wurde bei konstanter Temperatur ($t^0 = 580^0$ C) und einem konstanten H_2-Druck ($p_e = 29$ cm Hg) untersucht. Falls die Verfasser p_0 in mm Hg gemessen haben, so müssen unsere sämtlichen $\delta^* d$-Werte mit 10^{-1} multipliziert werden. Da p_e in cm Hg angegeben wird, so haben wir diesen Maßstab auch für p_0 angenommen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Gewöhnliches Al nach 3 Stunden		$(\delta^* d) = 1{,}63 \cdot 10^{-7}$ mit langsamer Abnahme.
Abkühlung, Abschabung der äußeren Oberfläche nach 1 Stunde		$3{,}11 \cdot 10^{-7}$ mit starker Abnahme.
Nochmalige Abschabung		$3{,}44 \cdot 10^{-7}$ nach 5 Stunden $1{,}14 \cdot 10^{-7}$
Nochmalige Abschabung		$3{,}26 \cdot 10^{-7}$ nach 9 Stunden $0{,}74 \cdot 10^{-7}$
Beide Oberflächen abgeschabt	nach 5 Minuten	$8{,}15 \cdot 10^{-7}$
	nach 30 Minuten	$5{,}15 \cdot 10^{-7}$ nach 10 Stunden $0{,}67 \cdot 10^{-7}$
Anodische Oxydation in 3 Proz. Chromsäure		$1{,}08 \cdot 10^{-7}$ nach 2,5 Stunden $0{,}73 \cdot 10^{-7}$

Die nach dem Abschaben sich bildenden neuen Oxydschichten führen die Verfasser darauf zurück, daß der durch ein Pd-Rohr gereinigte H_2 die oxydierten Ni- bzw. Fe-Teile der Schabevorrichtung reduziert und das gebildete Wasser die frische Al-Oberfläche oxydiert.

Es erscheint uns jedoch nicht ausgeschlossen, daß eine frisch abgeschabte Al-Oberfläche auch ohne Bildung einer Oxydschicht eine zeitliche Abnahme des Permeationskoeffizienten zeigen kann, denn einerseits wird durch die „Kratzer" die Oberfläche vergrößert und durch anschließende Rekristallisationsvorgänge wieder verkleinert, anderseits wird die durch das Abschaben freigelegte „innere Gitterstruktur" des Al wieder in die „äußere dichtere Gitterstruktur" der Phasengrenzschicht zurückkehren.

Die Absorption des H_2 seitens des Aluminiums wird nicht gemessen.

Die Verfasser geben jedoch an, daß käufliches Aluminium durchschnittlich 14 ccm Gas pro 100 g enthält, wovon 80 Proz. auf H_2 entfallen. (Beim Schmelzen des Al an der Atmosphäre reagiert der Wasserdampf der Luft mit dem Al und der dadurch frei werdende H_2 wird von dem Al absorbiert und beim Erstarren teils in Form von Blasen ausgeschieden, teils okkludiert zurückgehalten.)

Ferner interessieren noch der Druck- und Temperatureinfluß auf die Permeation.

Tabelle XL. Der Druckeinfluß $t^0 = 558^0$. (Völlig ausgeruhtes Al.)

Eintrittsdruck p_e cm	Permeationskoeffizienten $(\delta^* d)$	$(\delta^* d)$
3,25	$1{,}28 \cdot 10^{-7}$	$2{,}31 \cdot 10^{-7}$
9,5	0,78	2,40
15,0	0,645	2,50
29,0	0,47	2,53

In der zweiten Spalte ist die permeierte Menge auf die erste Potenz und in der dritten Spalte auf die 0,5te Potenz des Eintrittsdruckes bezogen. Die Quadratwurzelbeziehung liefert also eine sehr befriedigende Konstanz.

Tabelle XLI. Der Temperatureinfluß p_e=29 cm. (Das vorher benutzte Rohr, nur sorgfältig poliert.)

Temperatur t^0 C	Permeationskoeffizient $(\delta^* d)$
509	$0{,}82 \cdot 10^{-7}$
520	0,89
532	1,35
545	1,83
569	3,35
592	4,915
605	8,19

Bezieht man die permeierte Menge auf die Quadratwurzel des Eintrittsdruckes, so müssen die tabellierten $(\delta^* d)$-Werte mit $\sqrt{29} = 5{,}39$ multipliziert werden.

Auch hier gilt die lineare Beziehung:

$$\log (\delta^* d) = \text{const } 1/T.$$

c) Lord Rayleigh (loc. cit.) kann bei Zimmertemperatur an dünnen Metallscheiben (Mg, Al, Zn, Cu) keine Permeabilität für Helium feststellen. Falls eine solche vorhanden ist, so muß sie kleiner sein als die nachfolgenden Zahlen angeben.

Tabelle XLII.

Metall	Permeationskoeffizient $(\delta^* d)$
Magnesium	$< 2{,}3 \cdot 10^{-14}$
Aluminium	$< 3{,}7 \cdot 10^{-15}$
Zink	$< 5{,}2 \cdot 10^{-16}$
Kupfer	$< 1{,}4 \cdot 10^{-15}$

Zu Vergleichszwecken seien einige kurze Angaben über die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Metallen gemacht. Wir beziehen uns dabei auf die Untersuchungen von Seith und Peretti[55]). Die Verfasser schweißen ein zylindrisch geformtes Stück einer Silberlegierung mit einem gleichgeformten Stück reinen Silbers zusammen und untersuchen nun unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen, mit welcher Geschwindigkeit das gelöste Metall aus der Legierung in das reine Silber hineindiffundiert. Die Konzentration des diffundierten Metalls wird funkenspektrographisch und die Konzentrationsverteilung längs der Zylinderachse durch Abdrehen dünner Silberschichten von je $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ mm Dicke ermittelt.

Für den Diffusionskoeffizienten des Cd im Ag erhält man beispielsweise bei verschiedenen Temperaturen folgende Zahlenwerte:

[55]) W. Seith und E. A. Peretti, Z. Elektrochem. **42**, 570 (1936). „Diffusion in festen Metallen und deren Beziehungen zu anderen Eigenschaften."

Tabelle XLIII.

Temperatur t^0 C	Diffusionskoeffizient k^* qcm/sec
650	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
760	9,5
800	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
850	4,8

Nach Untersuchungen von Braune[56]) und Jost[57]) erhält man für den Diffusionskoeffizienten des Au im Ag:

Tabelle XLIV.

Temperatur t^0 C	Diffusionskoeffizient k^* qcm/sec	
218	$5{,}1 \cdot 10^{-17}$	Jost
351	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	
444	$4{,}6 \cdot 10^{-13}$	
558	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	
767	$3{,}2 \cdot 10^{-10}$	Braune
847	$6{,}3 \cdot 10^{-10}$	
916	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	

Extrapoliert man aus diesen Daten den Diffusionskoeffizienten bei Zimmertemperatur, so resultiert für Cd die Größenordnung 10^{-21} und für Au die Größenordnung 10^{-25}.

Graham[58]) schreibt über die Wirkung metallischer Scheidewände bei Rotglühhitze:

„H. Sainte-Claire Deville[59]) hat eine kühne und originelle Vermutung zur Erklärung seiner eigenen Beobachtungen aufgestellt. Sie ist klar ausgesprochen in der folgenden Zitation aus Deville's letzter Veröffentlichung über diesen Gegenstand:

‚Die Durchdringlichkeit der Stoffe ist von ganz verschiedener Art in homogenen Körpern, wie Eisen und Platin, und in plastischen mehr oder weniger diskontinuierlichen Massen, die durch Brand oder Pressung verdichtet sind, wie Irdenzeug oder Graphit, deren sich Graham bei seinen denkwürdigen Untersuchungen bediente. In den Metallen ist die Porosität eine Folge der durch die Hitze verursachten Ausdehnung der molekularen Zwischenräume, sie steht in Beziehung zur Form der Moleküle, die man immer als regelmäßig annehmen darf, und zu ihrer Anordnung, welche die Spaltflächen oder die Ebenen leichten Bruches der kristallinischen Massen bestimmt. Diesen intermolekularen Zwischenraum zeigt die Erscheinung der Porosität der reinen und geschmolzenen Metalle mit größter Deutlichkeit an, und man kann hoffen, durch eben diese Erscheinung die Entfernung der

[56]) H. Braune, Z. physik. Chem. **110**, 147 (1924). „Über Diffusion in Mischkristallen."

[57]) W. Jost, Z. physik. Chem. Abt. B. **9**, 73 (1900).

[58]) Th. Graham, Ostwald's Klassiker Nr. 179, Abhandlungen über Dialyse, S. 107.

[59]) H. Sainte-Claire Deville und Troost, C. R. Acad. Sci. **56**, 977; **57**, 894 (1863); Bull. Soc. Chim. **5**, 433 (1863).

festen Moleküle voneinander bei den hohen Temperaturen zu bestimmen, bei denen die Gase einzudringen vermögen.'

Eine neue Art von Porosität wird hier der Vorstellung geboten, welcher ein höherer Grad von Feinheit zukäme als der Porosität von Graphit und Irdenzeug. Es wäre eine intermolekulare Porosität, welche ganz auf der Ausdehnung beruhte. Die intermolekulare Porosität des Platins und des Eisens ist bei niedrigen Temperaturen nicht hinreichend dafür, Gas durchzulassen, aber nach Deville's Vermutung kann sie infolge der Ausdehnenden Wirkung der Hitze auf die Metalle gesteigert und bei der Glühhitze bemerkbar werden. Von einer solchen Art von Porosität — existiert sie wirklich — ließe sich wohl erwarten, daß sie Licht werfe auf die Distanzen der starren Moleküle bei erhöhten Temperaturen, wo Gase durch dieselben hindurchgehen. Daß einige Gase, namentlich Wasserstoff, leicht durch Platin hindurchgehen und andere nur schwierig, macht solche Molekularbetrachtungen um so bemerkenswerter."

Smithells und Ransley (loc. cit.) beurteilen die Permeation von Gasen durch Metalle folgendermaßen:

„Die Auffassung, daß die Gase durch die Metalle im atomaren und nicht im molekularen Zustand diffundieren, ist gut begründet [Ramsay, Philos. Mag. **38**, 206 (1894)]. Keine andere Erklärung des $\sqrt{p_e}$-Gesetzes erscheint wahrscheinlich:

$$[p_{H_2} = k \cdot c_{H_2},\ c_{H_2} = k_1 (c_H)^2;$$

daraus folgt

$$p_{H_2} = k c_{H_2};\ = k k_1 (c_H)^2 \quad \text{oder} \quad c_H = k_2 \sqrt{p_{H_2}}]$$

[vgl. Farkas, Phys. Rev. **24**, 570 (1924)].

Die Dissoziation des Gases erfolgt bei seiner Adsorption an der Metalloberfläche. Es handelt sich dann um eine aktivierte Adsorption, die die Voraussetzung der Diffusion durch Metalle ist. Nur solche Gase diffundieren, die aktiviert adsorbiert werden: N_2 diffundiert leicht durch Fe und Mo, aber nicht meßbar durch Cu. Wasserstoff diffundiert durch eine große Zahl von Metallen, während He und Ar für kein Metall eine meßbare Permeabilität zeigen. Wenn He durch Cu, Ni oder Mo permeieren sollte, so muß die Geschwindigkeit mindestens um 5 Zehnerpotenzen kleiner sein als bei den gewöhnlichen Gasen. Die aktivierte Adsorption, deren starke Bindekräfte sich bis zu einer chemischen Reaktion auswirken können, ist der Grund für den spezifischen Charakter der Permeabilität. Die gewöhnliche physikalische Adsorption mit ihren schwachen Bindekräften ist eine notwendige aber keine ausreichende Voraussetzung für die Permeation durch Metalle. Die Diffusion durch Glas und Quarz ist von ganz verschiedenem Charakter: hier handelt es sich wahrscheinlich um eine Diffusion von Molekülen, denn He und H_2 permeieren beide gleich schnell und ihre Permeabilität ist dem Gasdruck proportional. Die sehr offene Struktur des SiO_2-Netzwerks gestattet, daß sich die Diffusion als ein physikalischer Prozeß abspielt.

Diffundiert das Gas durch das Metallgitter oder durch die Korngrenzen oder durch Fehlstellen des Gitters?

Viele Autoren haben gezeigt, daß sich die Diffusion an Korngrenzen entlang viel schneller abspielt als die durch das Gitter hindurch. Der Verfasser findet jedoch für Wasserstoff keinen Permeabilitätsunterschied, wenn der H_2 durch ein Fe-Einkristallrohr oder durch ein Fe-Polykristallrohr mit 100 Körnern pro qmm hindurchwandert.

Für das System Metall—Gas ist Gitterdiffusion anzunehmen, und es ist unnötig, den Korngrenzen und den Fehlstellen eine bedeutende Rolle zuzuschreiben. Die Diffusion besteht aus einer sukzessiven Bildung instabiler Gas-Metallassoziate. Die Experimente von Seith über die Diffusion von Fremdmetallen in Blei haben gezeigt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit um so größer ist, je mehr sich die äußere Elektronenschale des Fremdatoms von der des Bleis unterscheidet. Die Diffusion von radioaktivem Blei in gewöhnliches Blei ist die langsamste von allen. Daraus geht hervor, daß die durch chemische Affinität (zwischen dem diffundierenden Fremdatom und dem Metall) bedingte Gitterstörung ein wesentlicher Faktor für den Diffusionsprozeß ist."

Wir haben vor einigen Jahren[60]) zu diesem Problem folgendermaßen Stellung genommen:

„Bei gleicher Raumbeanspruchung wird dasjenige Molekül am schnellsten durch den molekulardispersen Hohlraum eines Massivbaus hindurchtreten, das mit dem Wandmaterial die größte ‚chemische Affinität' besitzt, denn dadurch erhält die Konzentration dieser Molekülart auf oder in der Oberfläche des Massivbaus (bzw. das Konzentrationsgefälle als treibende Kraft) einen relativ hohen Wert und die Moleküle dialysieren schneller als die der anderen Molekülsorten.

Für die Abdichtung der Massivbauten ist es demnach von grundsätzlicher Bedeutung, Oberflächenschichten zu besitzen bzw. zu erzeugen, die für die betreffende Molekülart — infolge fehlender chemischer Affinität — ein Reservoir von möglichst kleiner Kapazität darstellen."

10. Poröse Metalle. a) Warrick und Mack[61]) gewinnen poröse Kupfermembranen, indem sie aus dünnen Messingmembranen das Zink bei 400 bis 900° im Vakuum herausdestillieren. Das verwendete Messing enthielt 32,3 Proz. Zink.

Das Vakuum betrug 10^{-4} mm Hg. Bei tieferen Temperaturen (ca. 400°) konnte man auch in ausgedehnter Versuchsdauer nicht alles Zn entfernen. Bei höheren Temperaturen (600 bis 900°) destillierte auch das Kupfer sichtbar ab. Diese Membranen waren viel poröser als die ersteren. Bei 2700facher Vergrößerung konnten unter dem Mikroskop bei keiner Membran Porenöffnungen erkannt werden.

Bei den Permeabilitätsmessungen trennt die Membran zwei Gaskammern (vom Volumen $v_e = 215$ ccm und $v_a = 292{,}5$ ccm), von denen die eine mit dem betreffenden Gas gefüllt (Anfangsdruck p_e^0) und die andere evakuiert ist (Anfangsdruck $p_a^0 = 0$). Im Verlauf der Permea-

[60]) E. Manegold, Kolloid-Z. **61**, 140 (1932). „Die Physik der Membranen."

[61]) D. L. Warrick und E. Mack jr., J. Amer. chem. Soc. **55**, 1324 (1933). „A Copper Membrane Gas-Molecule Sieve, Callendar's Theory of Osmosis."

tion wird die Änderung der Druckdifferenz $(p_e—p_a)$ mit der Zeit verfolgt.

Die Verfasser definieren dann ihre „Transpirationskonstante k" durch die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t' \, 0{,}4343} \log \frac{p_e^0}{(p_e — p_a)} \qquad t' = \text{Minuten.}$$

Dieser Ausdruck tritt auch in der speziellen Permeationsgleichung (Mitt. XIX/7, S. 136) auf. Wenn man hier statt der Konzentrationen die Gasdrucke einsetzt und die Beziehung

$$v_e p_e^0 = v_e p_e + v_a p_a$$

berücksichtigt, so erhält man die Umrechnungsgleichung:

$$(\delta^* d) = \frac{v_e v_a \cdot d}{(v_e + v_a) F \, 60} \cdot k.$$

Da die Membrandicke $d = 0{,}0028$ cm und die Membranfläche $F = 0{,}495$ qcm betrug, so resultiert:

$$(\delta^* d) = 1{,}17 \cdot 10^{-2} \, k.$$

Tabelle XLV.

Membran-Nr.	Ofentemperatur C°	Heizdauer Stunden	Gewichtsverlust Proz.	Permeationskoeffizienten $(\delta^* d)$ für H_2	für N_2
4	400	24	3,54	nicht porös	
3a	475	26,5	26,0	$6{,}59 \cdot 10^{-5}$	—
3b	475	26,5	26,0	2,50	$0{,}79 \cdot 10^{-5}$
2	500	2,0	—	nicht porös	
9	550	24,75	31,43	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$	$0{,}30 \cdot 10^{-5}$
8	600	19,0	37,7	9,55	6,09
12	900	7	46,0	3,60	10,48

Die Permeabilität der Membran 3b wurde für verschiedene Gase gemessen.

Tabelle XLVI.

Gasart	Molgewicht	Permeationskoeffizient
Wasserstoff	2	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$
Methan	16	1,03
Äthan	30,05	0,90
Stickstoff	28	0,79
Kohlensäure	44	0,78
n-Pentan	72,1	0,33
Äthyläther	74,08	0,00
Benzol	78,05	0,00

Die Verfasser untersuchten auch die Möglichkeit, die Membranen als Molekülsiebe zur Trennung von H_2 und C_6H_6 zu verwenden, es zeigte sich aber, daß die Benzolmoleküle den Durchtritt für die kleineren Moleküle blockieren. Durch Erhitzen auf 400° kann man die adsorbierten Benzolmoleküle vertreiben und den Durchtritt wieder herstellen, aber die Membranen zeigen makroskopische Beschädigungen und beginnen zu lecken.

Ähnliche Sorten poröser Membranen wurden durch Abdestillation von Hg aus Zahnamalgamen und durch Entfernung von Wasser aus massiven $Al_2O_3 \cdot 3 \, H_2O$ gewonnen.

Ein Versuch, Nitrobenzol mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff, der von der Abscheidungsseite durch die Membran hindurchtrat, zu reduzieren, schlug fehl.

Interessant sind auch noch einige osmotische Versuche mit diesen Membranen: Eine 2 mol. Zuckerlösung wurde in das Osmometer eingefüllt und bei konstanter Zimmertemperatur in Wasser gestellt.

Über mehrere Tage betrug der Anstieg 2,36 cm/Tag. Bei einer Transspirationskonstanten von $k = 1{,}33 \cdot 10^{-3}$ und einer Fläche von 0,58 qcm beträgt der theoretisch zu erwartende Anstieg 1,46 cm/Tag (oder $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ g Wasser/Tag), wenn man den Dampfdruck des Wassers bei 31,8° $p_e = 35{,}26$ mm und den der Zuckerlösung $p_a = 32{,}29$ mm setzt.

Bei einer anderen Membran beträgt der aus der Transpirationskonstanten berechnete Anstieg 1,71 cm/Tag (vor der Osmose), der beobachtete 2,72 cm/Tag und nach der Osmose 1,19 cm pro Tag.

Die Verfasser erblicken in diesen Resultaten eine Stütze der Callendar'schen Theorie der Osmose, nach der bei semipermeabelen Membranen — deren Kapillarwände nicht benetzbar sind — der Wassertransport durch Wasserdampf hervorgerufen wird, der unter der Dampfdruckdifferenz durch die Membran hindurchtritt und sich in der konzentrierteren Lösung kondensiert.

b) Kultascheff und Santalow[62]) gewinnen poröse Cu- und Ag-Metallmembranen aus gewalztem Messing mit 30 Proz. Zn und aus einer Ag—Zn-Legierung mit 15 Proz. Zn.

Die Messingmembranen wurden durch vierstündiges Erhitzen auf 500—550° bei 0,5 mm

[62]) N. V. Kultascheff und F. A. Santalow, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 177 (1935). „Über Metallmembranen."

Druck entzinkt. Eine Verlängerung der Erhitzungsdauer auf 19 Stunden hatte keine weitere Gewichtsabnahme des Messings zur Folge. Im Gegensatz zu Warrick und Mack soll die Erhitzungsdauer keinen Einfluß auf die Permeabilität haben.

Folgende Beobachtungen sind für die Beurteilung des inneren Hohlraumsystems der Metallmembranen wichtig.

Die Messingscheiben zogen sich nach der Entzinkung zusammen. Der Durchmesser verminderte sich bei drei verschiedenen Membranen von 60 auf 54,5 mm und die Dicke von 0,02 cm auf 0,0188 cm.

Aus dem Membrangewicht (3,270 g) und dem spezifischen Gewicht des Kupfers (8,9) berechnet sich das Hohlraumvolumen der Kupfermembranen zu: $W = 0{,}162$.

In analoger Weise findet man für die Silbermembranen: $W = 0{,}277$.

Die Permeabilitätsbeobachtungen sind nur qualitativer Natur.

Die Kupfermembranen:

a) Die Membranen sind durchlässig für Cl- und SO_4-Ionen und Harnstoffmoleküle und undurchlässig für Glukosemoleküle.

b) Unter einem Überdruck von 1 Atm. konnte der Durchtritt von kleinen Wassermengen beobachtet werden.

c) Behandelt man die Membranen 2 Minuten lang mit 25 Proz. HNO_3, so wächst die Permeabilität stark an.

Die Silbermembranen: Die Permeabilität ist beträchtlich größer als die der Kupfermembranen.

a) Die Membran ist durchlässig für KCl, CH_3COOH, H_2SO_4, Harnstoff und Glukose. Für Methylenblau ist sie undurchlässig.

11. Schutzhülsen für Thermoelemente.

a) Da die Thermokraft eines Thermoelementes sehr empfindlich von Verunreinigungen in den verwendeten Metallen abhängig ist, so ist bei genauen Messungen der Schutz dieser Elemente von grundlegender Bedeutung.

Gewöhnlich werden sie durch Hülsen aus Metall, Hartporzellan oder Quarzglas geschützt, wobei es im wesentlichen auf den Schutz gegen reduzierende Gase ankommt. Aus diesem Grunde untersuchte Wm. F. Roeser[63]) die Gasdurchlässigkeit derartiger Schutzhüllen bei hohen Temperaturen.

Die Schutzhüllen werden mit De Khotinsky-Zement am Glasrohr einer Vakuumapparatur befestigt und die Verbindungsstelle während des Versuches gekühlt. Sie liegen auf etwa $^2/_3$ ihrer Länge in einem elektrischen Ofen.

Vor Beginn eines Versuches werden sie mehrere Stunden unter gleichzeitiger Evakuierung mit einer Hg-Dampfstrahlpumpe, 100° über die spätere höchste Versuchstemperatur erhitzt. Das von außen eintretende und das Rohr umspülende Gas steht unter Atmosphärendruck. Z. B. Porzellanhülse:

2—3 Stunden unter Vakuum auf 1400° erhitzt.
Messung bei 1300°
Dasselbe bei 1200°
usw. 1000°
800°
600°
400°
25°

Nochmalige Wiederholung derselben Messungen. Jede Einzelmessung erforderte 16 Stunden zur Druckbeobachtung!

Als Permeationsoberfläche wird die aus dem inneren und äußeren Radius der Hülse berechnete

Tabelle XLVII.

Dicke / Temp.	0,3 cm		0,35 cm		0,1 cm	Dicke / Temp.	Quarz		Pyrex
							d=0,1cm	d=0,1cm	d=0,1cm
	Amerikan. Hartporzellan (Sillimannit oder Müllit) unglasiert. $\delta^* d \cdot 10^8$						Gläser $\delta^* d \cdot 10^8$		
25°	0,0	0,0	0,0	0,01	0,0	25°	0,009	0,0	0,0
400	0,0	0,0	0,0	0,024	0,0	400	0,2	0,0	0,0
600	0,0	0,0	0,0	0,062	0,0	500	—	—	0,0
800	0,0	0,0	0,076	0,115	0,0	600	0,036	0,0	—
1000	0,039	0,39	0,54	0,68	0,039	800	0,306	0,0	—
1200	0,81	3,33	5,14	3,8	0,375	1000	0,454	0,18	—
1300	4,56	12,50	15,73	17,0	0,24	1200	1,80	2,10	—
						1300	—	—	—
						1400	zerstört		

[63]) Wm. F. Roeser, B. S. J. of Res. 7, 485 (1932). „The passage of gas through the walls of pyrometer protektiontubes at high temperatur."

Fortsetzung der Tabelle XLVII: Metalle $\delta^* d \cdot 10^5$

Dicke / Temp.	Ni—Mn-Guß d=0,6 cm	Ni—Fe-Guß d=0,45 cm	Ni—Cr geschweißt auf Fe d=0,5 cm	Ni—Cr-Guß d=0,5 cm	Cr—Fe gewalzt und geschweißt d=0,2 cm	Cr—Fe gebohrt aus einem Block d=0,6 cm	Cr-Stahl gebohrt aus einem Block d=0,5 cm	besonders starker nahtloser Stahl d=0,6 cm
25°	2,0	0,18	3,49	0,018	0,0334	$5{,}45 \cdot 10^{-5}$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,0364
400	2,2	0,37	5,84	0,041	0,0247	$148{,}0 \cdot 10^{-5}$	$30{,}9 \cdot 10^{-5}$	0,0986
600	1,97	0,40	6,70	0,053	0,0303	0,045	$164{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,1700
800	2,16	0,44	6,96	0,076	0,0548	0,236	$542{,}0 \cdot 10^{-5}$	3,54
1000	4,26	0,70	11,70 undicht kl. Löcher im Ni-Cr	0,409	0,545	4,5	0,24	59,00

Dicke / Temp.	Chrom-platierter nahtloser Stahl d=0,3 cm	kalorisier-tes Schmiede-eisen d=0,35 cm	Ni—Cr Guß d=0,4 cm	d=0,5 cm	d=0,6 cm	d=0,6 cm	d=0,6 cm
25°	$11 \cdot 10^{-5}$	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	$1{,}52 \cdot 10^{-5}$	—	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$
400	$76 \cdot 10^{-5}$	$26{,}4 \cdot 10^{-5}$	$102{,}0 \cdot 10^{-5}$	$103 \cdot 10^{-5}$	—	$45{,}0 \cdot 10^{-5}$	$61{,}5 \cdot 10^{-5}$
600	0,013	$126{,}0 \cdot 10^{-5}$	$221{,}0 \cdot 10^{-5}$	$490 \cdot 10^{-5}$	—	$239{,}0 \cdot 10^{-5}$	$160{,}0 \cdot 10^{-5}$
800	0,361	0,050	0,014	0,018	0,110	$720{,}0 \cdot 10^{-5}$	$440{,}0 \cdot 10^{-5}$
1000	1,443	0,095	0,173	0,110	0,116	0,059	0,466

mittlere Oberfläche des erhitzten Teils den Rechnungen zugrunde gelegt.

Das permeierte Gasvolumen wird aus der Druckzunahme des Gesamtvolumens (zirka 2500 ccm) berechnet.

Die Gasdurchlässigkeit wird angegeben in A = ccm/qcm Stunde bei Zimmertemperatur und 1 Atm.

Unsere Umrechnungsgleichung lautet demnach:

$$\delta^* d = \frac{A\,T \cdot d}{3600\ \sqrt{273}} = 1{,}018 \cdot 10^{-6}\, A T.$$

b) Baukloh und Hoffmann[64]) beschäftigen sich mit derselben Aufgabe wie Roeser.

Die Apparatur unterscheidet sich von derjenigen Roeser's, daß hier der unter dem Druck p_e stehende Wasserstoff in umgekehrter Richtung permeiert, d. h. er tritt aus dem Pyrometerrohr durch die Wand hindurch ins Freie. Die permeierte Gasmenge wird in einer mit Hg gefüllten Bürette gemessen. Bei einer derartigen Versuchsanordnung besteht nach unseren Erfahrungen stets die Gefahr, daß sich Verunreinigungen des permeierenden Gases in dem Pyrometerrohr anreichern, sofern sie langsamer durch die Wand hindurchtreten als das zu untersuchende Gas. Von dieser Fehlerquelle ist die Roeser'sche Anordnung frei. Da die Verfasser den Wasserstoff aber anscheinend ausreichend gereinigt haben, so ist vielleicht von dieser Möglichkeit abzusehen.

Die Versuchsproben waren einseitig geschlossene Thermometerrohre mit folgenden Abmessungen:

Innendurchmesser: 0,3 cm; Länge des Rohres: 40 cm; Länge der Glühzone (d. h. Zone gleicher Temperatur): 18 cm. Wir rechnen mit einer wirksamen Fläche von: F = 17 qcm. Die Permeabilität (Q) wird von den Verfassern angegeben in $\frac{\text{ccm}}{\text{Stunde}}$. In der Annahme, daß es sich um das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen handelt (eine nähere Angabe haben wir darüber in der Arbeit nicht gefunden) lautet unsere Umrechnungsgleichung:

$$(\delta^* d) = \frac{Q\,d\,760\,T}{17\ 3600\ 273\ p_e}$$ p_e in mm Hg zu messen.

Wenn verschiedene unter gleichen Bedingungen gemessene Q-Werte vorlagen, die nur zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen waren, so haben wir ihren Mittelwert unseren Umrechnungen zugrundegelegt.

[64]) W. Baukloh und A. Hoffmann, Ber. dtsch. keram. Ges. **15**, 424 (1934). „Über die Durchlässigkeit einiger feuerfester Massen für H_2."

Pyrometerrohre aus Glas ($d = 0{,}1$ cm) erwiesen sich bis zu Temperaturen von 500° als gasdicht.

Tabelle XLVIII. Pyrometerrohre aus klargeschmolzenem Quarz. Gas: H_2.

Temperatur t ° C	Eintrittsdruck p_e mm Hg	Wanddicke d cm	Permeationskoeffizient $(\delta^* d)$
500	300	0,075	$4{,}05 \cdot 10^{-6}$
500	300	0,195	6,5
500	300	0,27	2,3
1000	300	0,075	17,2
1000	300	0,195	28,4
1000	300	0,27	17,6
1100	300	0,075	23,8
1100	300	0,195	56,7
1100	300	0,27	10,34
1200	300	0,075	32,0
1200	300	0,195	77,0
1200	300	0,27	18,4
1300	300	0,075	27,5
1300	300	0,195	52,6
1300	300	0,27	22,3

Tabelle XLIX.

Gas	Temp. t ° C	Eintrittsdruck p_e mm Hg	Wanddicke d cm	Permeationskoeffizient $(\delta^* d)$
H_2	500	100	0,075	$2{,}47 \cdot 10^{-6}$
	500	300	0,075	3,95
	20	300	bei allen d-Werten	0,00
	500	300	0,075	2,8
	500	300	0,195	1,9
	500	300	0,27	1,31
	900	300	0,27	7,18
	1000	300	0,075	14,7
	1000	300	0,195	24,6
	1000	300	0,27	18,7
	1100	300	0,075	20,4
	1100	300	0,195	45,5
	1100	300	0,27	7,8
	1200	300	0,075	25,4
	1200	300	0,195	57,8
	1200	300	0,27	22,5
	1300	300	0,075	27,5
	1300	300	0,195	58,2
	1300	300	0,27	25,3
	1400	300	0,075	42,1

Wenn die Verfasser bemerken, daß bei den Sinterkorundrohren „im Gegensatz zu anderen Materialien bei höheren Temperaturen weniger Gas diffundiert als bei tiefen Temperaturen", so liegt das nur daran, daß die von ihnen definierte Durchlässigkeit Q auf Normalbedingungen bzw.

Tabelle L.

Gas	Temp. t ° C	Eintrittsdruck p_e mmHg	Wanddicke d cm	Permeationskoeffizient $(\delta^* d)$ nicht geglüht	geglüht
Nicht ausgeglühte Rohre und vorher bei 1100° 8 Stdn. lang ausgeglühte Rohre					
H_2	20	300	0,195	0,00	$10{,}4 \cdot 10^{-6}$
	20	300	0,27	0,00	4,5
	500	300	0,195	$1{,}37 \cdot 10^{-6}$	27,0
	500	300	0,27	0,95	15,0
	1300	300	0,195	39,6	57,0
	1300	300	0,27	18,3	23,7
O_2	900	300	0,1	$5{,}15 \cdot 10^{-6}$	
	1300	300	0,1	11,2	
N_2	900	300	0,1	0,00	
	1000	300	0,1	1,93	
	1100	300	0,1	2,08	
	1300	300	0,1	6,43	

Tabelle LI.

Gas	Temp. t ° C	Eintrittsdruck p_e mm Hg	Wanddicke d cm	Permeationskoeffizient $(\delta^* d)$
Pyrometerrohre aus undurchsichtigem Quarzgut				
H_2	700	300	0,185	$7{,}1 \cdot 10^{-6}$
	1000	300	0,185	26,4
Pyrometerrohre aus Sinterkorund				
H_2	1100	100	0,16	$390 \cdot 10^{-6}$
	1100	200	0,16	350
	1100	300	0,16	240
	22	100	0,16	210
	22	200	0,16	195
	22	300	0,16	170
	500	100	0,16	415
	500	200	0,16	390
	500	300	0,16	340
	1100	100	0,16	390
	1100	200	0,16	350
	1100	300	0,16	340

Tabelle LII.

Temp. t ° C	Permeationskoeffizienten $(\delta^* d)$: K-Masse d=1,6 cm	unglasiert d=0,011 cm	glasiert d=0,015 cm
Pyrometerrohre aus Porzellan (Wasserstoff $p_e = 300$ mm Hg)			
500	$178 \cdot 10^{-6}$	$0{,}32 \cdot 10^{-6}$	$0{,}58 \cdot 10^{-6}$
1000	304	0,73	0,66
1100	253	0,915	1,09
1200	353	0,89	1,22
1300	350	1,28	1,17

auf Zimmertemperatur bezogen wird. Rechnet man die Q-Werte auf die Versuchstemperatur um, so resultieren Permeationskoeffizienten, die in einem beträchtlichen Temperaturbereich von der Temperatur und dem Druck unabhängig sind. Auch die Rohre aus Porzellan zeigen diese Eigenschaften und verbinden damit eine wesentlich kleinere Permeabilität. Alle Quarzrohre weisen infolge der Umwandlung in Tridymit (870° vgl. Abschnitt II, A. 6.) bei 900° herum einen sprungweisen Anstieg der Permeabilität auf.

Bei den Strukturberechnungen werden wir sehen, daß diese Konstanz der δ^*d-Werte dafür spricht, daß wir es hier nicht mit einer Permeation zu tun haben, sondern vorwiegend mit einer Strömung. Das bezieht sich auch auf einige der von Roeser untersuchten Materialien.

B. In- und Expermeation.

12. Agargele. Tammann[65]) weist darauf hin, daß die Dichte einer gesättigten Gaslösung sich häufig nur sehr wenig von der des Wassers unterscheidet und daß infolgedessen kleine Temperaturschwankungen schon erhebliche Konvektionsströmungen veranlassen können. Um diese zu beseitigen, kann man entweder das zu untersuchende Medium in Kapillaren unterbringen oder durch Einsatz eines Gelatinierungsmittels gelatinieren lassen.

Der Verfasser benutzt die letzte Methode, um aus der Inpermeation verschiedener Gase in ein wässeriges Gelatine- bzw. Agargel ihre Permeationskoeffizienten zu berechnen.

Es wird die nach einer bestimmten Zeit in das Gel permeierte Gasvolummenge gemessen und unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten der innere Permeationskoeffizient berechnet.

Da die Versuche nur mit sehr verdünnten Gelen (1—2 Proz.) ausgeführt wurden und ein Einfluß der Agarkonzentration (1, 2, 3 Proz.) auf den Zahlenwert des inneren Permeationskoeffizienten, der außerhalb der Versuchsfehler lag, nicht festzustellen war, so können die von Tammann gefundenen Werte in guter Annäherung als die Diffusionskoeffizienten der betreffenden Gase in Wasser angesehen werden. Eine Ausnahme macht wieder der Sauerstoff, der von dem Agargel stärker absorbiert wird als vom Wasser allein (vgl. Hagenbach, Abschnitt II, A. 1.).

[65]) G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 125 (1929). „Über die Diffusion von Gasen in Wasser und ihr Temperaturkoeffizient." (Vgl. auch dort weitere Literatur.)

Tabelle LIII.

Gas	Diffusionskoeffizient $[(\delta^*d)_i = k^*$qcm/sec$]$
CO_2	$9{,}62 \cdot 10^{-6}(1 + 0{,}0289\ t^0)$
$CH{\equiv}CH$	$11{,}00 \cdot 10^{-6}(1 + 0{,}03295 t^0)$
H_2	$19{,}6 \cdot 10^{-6}(1 + 0{,}0432\ t^0)$
N_2	$10{,}58 \cdot 10^{-6}(1 + 0{,}0297\ t^0)$
O_2	bei 1° C $(\delta^*d)_i = 12{,}29 \cdot 10^{-6}$
	10 $18{,}2 \cdot 10^{-6}$
	17,5 $24{,}60 \cdot 10^{-6}$
	25,0 $35{,}4 \cdot 10^{-6}$

13. Zeolithe. Von großem Interesse sind die Untersuchungen von Tiselius[66]) über die Sorption und Inpermeation von Dämpfen bei Verwendung von Zeolithkristallen.

Aus den Arbeiten von Weigel und Steinhoff [Z. Kristallogr. **61**, 125 (1924)] und O. Schmidt[67]) ist bekannt, daß der entwässerte Chabasit die Gase He, H_2, O_2, N_2, CO_2, H_2O, CO, CH_4, NH_3, Ar, C_2H_4, C_2H_6, CH_3OH, C_2H_5OH sehr leicht absorbiert, während Azeton, Benzol, Äther, Hexamethylen, Butadien, Propylen, Butylen, die höheren Alkohole und größere Moleküle nur sehr wenig oder überhaupt nicht aufgenommen werden. Bei der Holzkohle beobachtet man — in gewissen Grenzen — gerade das umgekehrte Verhalten.

O. Schmidt schließt daraus, „daß die Poren des entwässerten Chabasits ganz bestimmte Dimensionen haben und infolgedessen Gasmolekülen gegenüber wie eine Leere (‚Lochleere') wirken". Der Verfasser schätzt aus der Größe der Wirkungssphäre des Äthylens den Porendurchmesser auf etwa $0{,}35 \cdot 10^{-7}$ cm. Vom Molvolumen 90 ab wird die Sorptionsfähigkeit des Chabasits $= 0$. [Die bei 1 Atm. pro 1 g Sorbens aufgenommene Gasmenge c ist nach O. Schmidt bei konstanter Temperatur innerhalb eines Intervalls von 0° bis 150° C folgendermaßen aus der Verdampfungswärme (λ) des betreffenden Gases berechenbar: $\log c = a\sqrt{\lambda} - b$. Die Konstanten a und b sind für verschiedene leicht sorbierbare Gase unter gleichen Versuchsbedingungen (T und $p = $ const) für ein und dasselbe Sorbens konstant. Die Sorp-

[66]) A. Tiselius und Sv. Broluth, Z. physik. Chem. Abt. A. **168**, 248 (1934). „Sorption von H_2O-Dampf an Chabasit bei verschiedenen Temperaturen." A. Tiselius, Z. physik. Chem. Abt. A. **169**, 425 (1934). „Die Diffusion von Wasser in einem Zeolith-Kristall." J. physic. Chem. **40**, 223 (1936). „Adsorption and Diffusion in Zeolith Crystallen." Z. physik. Chem. Abt. A. **174**, 401 (1935). „Sorption und Diffusion von NH_3 in Analcim."

[67]) O. Schmidt, Z. physik. Chem. Abt. A. **133**, 269 (1928). „Experimentelle Beiträge zur Theorie der Sorption."

tionsmessungen beziehen sich auf Chabasit, Chromoxyd, Uranoxyd, Vanadinoxyd und entwässerten Gips. Auch für die Gassorption durch Kautschuk, Kieselsäure, Holzkohle, Nickel und Aluminium läßt sich die obige Formel anwenden.]

α) Die Inpermeation von Wasserdampf in einen Heulanditkristall (20°). Die von Tiselius untersuchten Heulanditkristalle sind durch folgende Angaben gekennzeichnet.

Allgemeine Zusammensetzung:
$CaAl_2Si_6O_{16}5H_2O$ mit Schwankungen im H_2O-Gehalt und in der Zusammensetzung des kationischen Anteils.

Analyse:		
SiO_2	59,16 Proz.	Wasserhelle und ungewöhnlich rißfreie Kristalle.
Al_2O_3	16,17 Proz.	
CaO	6,38 Proz.	
SrO	0,26 Proz.	
Na_2O	1,67 Proz.	
K_2O	1,10 Proz.	
H_2O	15,92 Proz.	(in Prozenten vom H_2O freien, ausgeglühten Material = 18,93 Proz.)
	100,66 Proz.	

Nach Taylor besteht das Gitter aus Schichten von SiO_4- und AlO_4-Ionen, die parallel zu den Spaltflächen (010) unendlich ausgedehnt sind, aber senkrecht dazu eine endliche Dicke aufweisen. In den Zwischenräumen zwischen den Schichten sitzen die Kationen und die H_2O-Moleküle, wahrscheinlich auf bestimmten Plätzen. Die Packung der Anionen in den Schichten ist zu dicht, um H_2O-Moleküle durchzulassen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Messungen: die Diffusionsgeschwindigkeit senkrecht zur Spaltebene ist unmeßbar klein.

Wenn die Kristalle 10 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden, so wurden sie undurchsichtig und gaben verwaschene Lauediagramme. Wenn sie aber nur auf 160° erhitzt und bis auf 5—6 Proz. entwässert wurden, so war die Sorption vollkommen reversibel. Nach einiger Zeit zeigten jedoch auch sie Umwandlungen, die auf einen Zusammensturz des im stark entwässerten Zustand nicht stabilen Gitters hindeuten. Bei einem Wassergehalt von mehr als 8—9 Proz. wurden derartige Umwandlungen nie beobachtet.

Tabelle LIV.
H_2O-Sorption, $p = 12{,}84$ mm Hg.

Temp. °C	Wassergehalt in % des wasserfreien und ausgeglüht. Mater.
18	19,67
50,3	18,41
113,0	14,62
149,9	11,88
114,3	14,62
52,6	18,24
17,4	19,72

Die bei den Permeationsmessungen benutzte Analysenmethode beruht auf den Änderungen der optischen Eigenschaften des Kristalls bei Änderungen seines Wassergehaltes. Die Konzentrationsfunktion der betreffenden optischen Eigenschaft (Brechungsindex, Extinktionswinkel, Doppelbrechung) wird an Kristallen bestimmten Wassergehaltes aufgenommen und als Eichkurve benutzt.

Die Berechnung des Permeationskoeffizienten ergibt sich aus folgender Formel:

$$\frac{c_0 - c_{xt}}{c_0 - c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{(\delta^* \cdot d)_i \, t}}} e^{-\omega^2} d\omega,$$

die aus der allgemeinen Gleichung (25, XIX/7) unter folgenden Anfangs- und Randbedingungen abzuleiten ist:

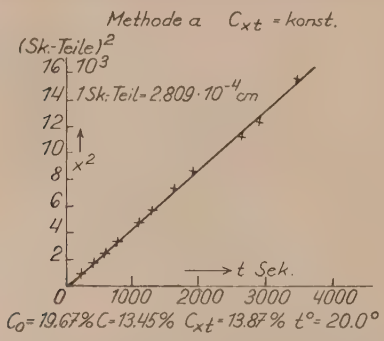
Für $x = 0$ und alle Zeiten ist $c_{xt} = c_0$ (Oberflächenkonzentration).
Für $x > 0$ und $t = 0$ ist $c_{xt} = c$.
Für $x = \infty$ und alle Zeiten ist $c_{xt} = c$.

Die Messungen können nach 3 verschiedenen Methoden ausgeführt werden:

Man mißt
x als Funkt. von t für einen bekannten c_{xt}-Wert,
c_{xt} als Funkt. von t für einen bekannten x-Wert,
c_{xt} als Funkt. von x für einen bekannten t-Wert.

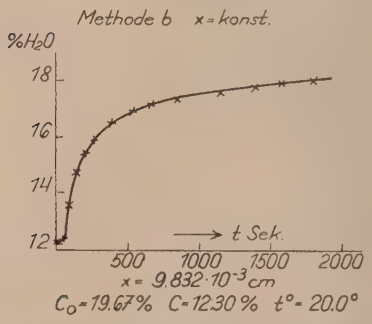
Es wurden alle 3 Verfahren benutzt. Hierbei zeigte sich, daß bei niederen Drucken die Oberflächenkonzentration c_0 nicht konstant war, weil sich wahrscheinlich die Nachlieferung des H_2O-Dampfes aus dem Dampfraum nicht schnell genug vollzog. Es konnten deshalb nur Messungen bei Dampfdrucken > 1 mm vorgenommen werden. Manchmal veränderten auch geringe benzollösliche Fettspuren die Sättigungskonzentration der Kristallfläche (!).

Die nach diesen 3 Methoden erhaltenen Resultate sind in den Tabellen der Fig. 6a, b, c wiedergegeben. Es handelt sich um die Inpermeation in Richtung der Spaltebene (201). Auffallend ist die starke Konzentrationsabhängigkeit des Permeationskoeffizienten, die besonders deutlich in der Fig. (6c) in Erscheinung tritt. Die gestrichelte Kurve zeigt hier die Konzentrationsabnahme, wenn der innere Permeationskoeffizient $(\delta^* d)_i = 0{,}39 \cdot 10^{-6}$ konzentrationsunabhängig wäre. Für große x-Werte konvergiert hier $dc/dx \to 0$, die experimentelle Kurve zeigt aber, daß hier das Konzentrationsgefälle sehr große Werte annimmt. Die am weitesten vorgedrungenen H_2O-Moleküle werden stärker „gebremst" als die nachfolgenden, so daß sich



Die berechneten inneren Permeationskoeffizienten $(\delta^*.d)_i = 0{,}34 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.

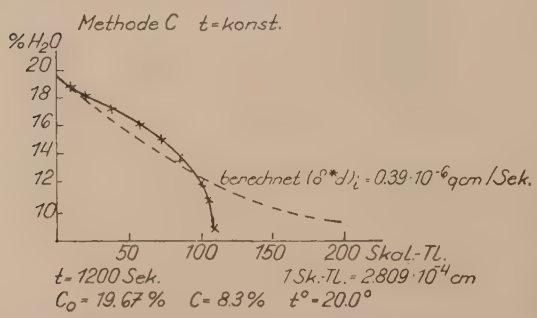
Fig. 6a



Die berechneten inneren Permeationskoeffizienten

Sek.	$(\delta^*.d)_i$	Sek.	$(\delta^*.d)_i$
81	$0{,}24 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.	557	$0{,}44 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.
112	$0{,}34 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.	1060	$0{,}36 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.
169	$0{,}39 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.	1755	$0{,}37 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.
283	$0{,}42 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.		

Fig. 6b


Methode C t = konst.
%H_2O
berechnet $(\delta^*d)_i = 0.39 \cdot 10^{-6}$ qcm/Sek.
50 100 150 200 Skal.-Tl.
t = 1200 Sek.
1 Sk.-Tl. = $2.809 \cdot 10^{-4}$ cm
C_0 = 19.67% C = 8.3% t° = 20.0°

Die berechneten inneren Permeationskoeffizienten

Sk.Tl.	$(\delta^*.d) \cdot i$	Sk.Tl.	$(\delta^*.d)_i$
108	$0{,}11 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.	70,8	$0{,}56 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.
107	$0{,}18 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.	38,0	$0{,}53 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.
105	$0{,}26 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.	21,0	$0{,}42 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.
93	$0{,}42 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.	7,2	$0{,}33 \cdot 10^{-6}$ qcm/sek.

Fig. 6c

eine scharfe Permeationsfront („Stauung") ausbildet.

Aus der Boltzmann'schen Gleichung für Diffusionen mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten berechnet Tiselius die wahren inneren Permeationskoeffizienten, die jetzt für verschiedene Versuchsbedingungen zu übereinstimmenden Werten führen:

$$(\delta^*d)_i = 0{,}40 \cdot 10^{-6}.$$

Ein erstaunlich hoher Wert für einen Inpermeationsvorgang in fester Phase bei Zimmertemperatur!

Interessant ist die Permeationsanisotropie in verschiedenen Richtungen des Heulandits. In Richtung der Spaltebenen verhalten sich die reduzierten Koeffizienten:

$$(\delta^*d)_{i\,(001)} : {}_{(201)} : {}_{(20\bar{1})} = 1:11{,}6:11{,}6.$$

In Richtung senkrecht zur Spaltebene (010) erhält man:

$$(\delta^*d)_{i\,(010)} = 7 \cdot 10^{-12}.$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der $(\delta^*d)_i$-Werte berechnet Tiselius die Aktivierungswärmen, d. h. die Energieschwellenwerte, die überschritten werden müssen, damit ein H_2O-Molekül seinen Platz verläßt und sich auf einen anderen begibt. Er findet für die Inpermeation in Richtung

(20$\bar{1}$) $\alpha = 5400$ cal,
(20$\bar{1}$) $\alpha = 5400$ cal,
(001) $\alpha = 9140$ cal.

Der Energieaufwand zur völligen Entfernung eines H_2O-Moleküls aus dem Gitter, die Sorptionswärme, ergibt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyrón'schen Gleichung aus Sorptionsisobaren:

$Q = 12500$ cal bei 19 Proz. H_2O
bis 17590 cal bei 12 Proz. H_2O.

Die Energieschwelle der Permeation ist also viel kleiner, aber die permeierenden Wassermoleküle sind auch in den Zwischenlagen zwischen 2 Gitterstellen mit starken Kräften an das Gitter gebunden.

„Es wird allgemein angenommen, daß bei ähnlichen Erscheinungen für gewöhnliche Kristalle die Sekundärstruktur (Smekal'sche Gitterporen) von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Gitterporen der Zeolithe gehören aber zu der Primärstruktur, wenigstens in den bisher untersuchten Fällen, sie sind also im Gegensatz zu den erstgenannten regelmäßig und in genau bestimmbarer Weise geordnet. Die Sekundärstruktur spielt wohl hier eine untergeordnete Rolle, da die Zahl der zum primären Gitter gehörigen Poren so außerordentlich groß ist.... Trotz der Kompliziertheit der Zeolithgitter sind diejenigen Strukturverhältnisse, die Diffusion und Leitfähigkeit

bedingen, hier einfacher als sonst. Man sollte auch hervorheben, daß man nur selten solche Möglichkeiten zur genauen thermodynamischen Charakterisierung der diffundierenden Komponenten hat, wie sie hier die Sorptionsbestimmungen liefern."

β) Die Inpermeation von NH_3 in einen Analcim-Kristall (302°). In ähnlicher Weise wurde von Tiselius auch die Sorption und Inpermeation des Ammoniaks im Analcim untersucht.

Die Analyse des Analcims:

Na_2O	13,02 Proz.
K_2O	Spuren.
CaO	Spuren.
Al_2O_3	22,21 Proz.
SiO_2.	56,42 Proz.
H_2O	8,67 Proz.
	100,32 Proz.

Die Sorptionsmessungen wurden an einem Kristallpulver ausgeführt (Sorptionswärme = 16640 cal). Für die Inpermeation kamen dünne Platten (von 0,05 bis 0,09 cm Dicke) zur Anwendung, die parallel zu den Kuben- oder Diagonalflächen geschliffen waren.

Da ein entwässerter Analcim-Kristall bei Zimmertemperatur meßbare Wasser- oder Ammoniakmengen nicht aufnimmt — während der Chabasit dies unter gleichen Bedingungen sehr schnell tut — wurden die Versuche bei höheren Temperaturen ausgeführt, bei denen sich die Gleichgewichte schneller einstellen.

Bei einem NH_3-Druck von 761,2 mm Hg und einer Versuchstemperatur von 302° C findet Tiselius für den inneren Permeationskoeffizienten:

$$(\delta^* d)_i = 1{,}2 \cdot 10^{-8}.$$

Die Aktivierungswärme der Permeation beträgt unabhängig von der Permeationsrichtung 14480 cal. Der Energiebedarf für einen Gittersprung ist also für ein NH_3-Molekül im Analcim-Gitter von derselben Größenordnung wie der Energiebedarf zur völligen Entfernung aus dem Gitter (16640 cal). Für die Wassermoleküle im Heulanditgitter betrug der erstere Energiebedarf nur das 0,38fache des letzteren.

Bei den Strukturberechnungen werden wir uns noch einmal mit diesen interessanten Arbeiten zu beschäftigen haben.

Viele technisch wichtigen Inpermeationen im heterogenen System (z. B. die des Kohlenstoffs bzw. Stickstoffs in Eisen) sind wissenschaftlich untersucht worden, wir verweisen hier auf das vor kurzem erschienene Buch von W. Jost*).

*) W. Jost, „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen" (Dresden 1937).

III. Diapermeation durch Phasengrenzschichten.

1. Seifen- und Leinöllamellen. a) Exner[68]) verschließt eine bestimmte Luft- bzw. Gasmenge vom Anfangsvolumen v_e^0 mit einer Seifenlamelle und leitet über ihre Außenfläche einen Gas- bzw. Luftstrom. Beide Gase besitzen gleiche Temperatur und stehen unter Atmosphärendruck.

Sobald die Lamelle keine weiteren Verschiebungen zeigt, wird die Größe des Endvolumens v_e^e gemessen.

Der Verfasser nimmt an, daß sich dann das gesamte Volumen des ersten Gases v_e^0 gegen das Volumen v_e^e des zweiten Gases ausgetauscht hat.

(NB. Bunsen (loc. cit.) bemerkt ausdrücklich, daß diese Methode zu fehlerhaften Resultaten führt, da der Austausch der letzten Reste des von der Lamelle eingeschlossenen Gases außerordentlich langsam verläuft.)

Wird die Luft vom Atmosphärendruck (p) gegen ein reines Gas vom Atmosphärendruck ausgetauscht, so wird der Quotient aus dem End- und Anfangsvolumen mit der Austauschzahl γ des Gases gegen Luft identifiziert.

$$\gamma = \frac{v_e^e}{v_e^0}.$$

Befindet sich außerhalb der Lamelle Luft, die mit einem Dampf vom Partialdruck $(p_a)_1$ beladen ist, so ergibt sich die Austauschzahl des Dampfes aus der Bestimmungsgleichung:

$$\gamma = \frac{(v_e^e)_1}{v_e^0 - (v_e^e)_2}.$$

$(v_e^e)_1$ = Partialvolumen des Dampfes im Endvolumen; $(v_e^e)_2$ = Partialvolumen der Luft im Endvolumen.

Da $(v_e^e)_1 = \frac{(v_e^e)\,(p_a)_1}{p}$ und $(v_e^e)_2 = \frac{(v_e^e)[p-(p_a)_1]}{p}$, so liefert die Substitution:

$$\gamma = \frac{v_e^e}{v_e^e + (v_e^0 - v_e^e)\,\frac{p}{(p_a)_1}}.$$

Resultate: a) Dämpfe.

Tabelle LV.

Temp.	γ	Temp.	γ
	CS_2		$CHCl_3$
—3,1	3,3	+3,7	1,6
18,7	3,7	20,5	3,4
43,0	5,0	41,0	5,3
46,2 Siedepunkt	11,6		

[68]) Fr. Exner, Wiener Ber. **75**, 1 (1877); Ann. d. Phys. u. Chem. **2**, 198 (Beiblätter); **155**, 320, 443 (1876). „Über den Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen."

Fortsetzung der Tabelle LV.

Temp.	γ	Temp.	γ
Äther		Benzin	
—0,3	3,3	20,0	0,11
19,7	4,8		
26,2	5,0		
35,0 Siedepunkt	5,2		

β) Gase.

Tabelle LVI.

	Temp. °C	Austauschzahl
Stickstoff	15	γ=0,86
Luft		1,00
Sauerstoff	15	1,95
Leuchtgas	18	2,27
Wasserstoff	13	3,77
Kohlensäure	15	47,1
Schwefelwasserstoff	16	165,0
Ammoniak	17	46000,0

Die Austauschzahl ist für CO_2, H_2S und NH_3 sehr schlecht zu messen, weil die Lamellen sehr bald zerplatzen. Die gemessenen Werte schwanken von $\gamma = 41{,}4$ bis 52,7 bei den CO_2-Versuchen und $\gamma = 146{,}0$ bis 186,0 bei den H_2S-Versuchen. Der Austausch von NH_3 gegen Luft vollzieht sich in 0,5 bis 1 sec. In dieser Zeit fällt der Durchmesser einer mit NH_3 gefüllten Blase von 1,8 auf 0,05 cm.

Für alle untersuchten Dämpfe und Gase bildet Exner nun den Quotienten $\tau/\sqrt{\varrho'}$, worin τ den Verteilungskoeffizienten und ϱ' die auf Luft bezogene Dichte darstellt. Dann bezieht er die gefundenen Quotienten auf den für Luft erhaltenen und stellt fest, daß dieses Verhältnis (γ_{ber}) oft in ausgezeichneter Weise mit der experimentell gefundenen Austauschzahl γ übereinstimmt (vgl. die Tabelle LVII).

$$\gamma_{ber} = \frac{(\tau/\sqrt{\varrho'})_x}{(\tau/\sqrt{\varrho'})_{Luft}}.$$

Tabelle LVII.

	Temp.	Verteilungskoeffizient τ	Dichte bzw. auf Luft ϱ'	(τ/ϱ')	Austauschzahl γ	$(\gamma)_{ber}$
Stickstoff	15	0,015	0,97	0,0153	0,86	0,90
Luft	—	0,017	1,00	0,017	1,00	1,00
Sauerstoff	15	0,030	1,106	0,0285	1,95	1,67
Leuchtgas	18	0,025	0,480	0,036	2,27	2,12
Wasserstoff	13	0,019	0,07	0,072	3,77	4,23
Kohlensäure	15	1,002	1,52	0,812	47,1	47,7
Schwefelwasserstoff	16	3,165	1,17	2,94	165,0	173,0
Ammoniak	17	700,0	0,59	903,0	46000,0	53000,0
CS_2	22	0,110	2,645	0,067	3,8	3,9
$CHCl_3$	22	0,110	4,14	0,059	3,5	3,3
Äther	22	6,5	2,58	4,00	5,0	235,0
Alkohol	22	0,021	1,61	0,0166	1,0	0,98
Benzin	22	0,0038	2,77	0,0022	0,11	0,13
Terpentinöl	22	0,000125	4,76	0,00006	< 1	0,003

Beachtet man, daß die innere Permeabilität $(\delta^*)_i = \delta^*/\tau$ eine Größe darstellt, die für die Permeiergeschwindigkeit im Innern der Lamelle charakteristisch und der freien Diffusionsgeschwindigkeit proportional ist, so ergibt sich unter Beachtung der empirischen Beziehung:

$$k^*\sqrt{M} = \text{const}$$

$$\frac{\delta_x^*\,\tau_L}{\delta_L^*\,\tau_x} = \frac{\sqrt{M_L}}{\sqrt{M_x}}.$$

Da aber nach den Gasgesetzen zwischen dem Molekulargewicht und dem spezifischen Gewicht die Beziehung besteht:

$$\varrho = \frac{p\,M\,273}{p_0\,v_0\,T}$$

und die Austauschzahl γ mit dem Quotienten der Permeabilitäten identisch ist, so erhalten wir schließlich

$$\frac{\delta_x^*}{\delta_L^*} = \frac{\tau_x\sqrt{\varrho_L}}{\tau_L\sqrt{\varrho_x}}, = \gamma.$$

p beträgt bei allen Versuchen = 1 Atm.

Wenn sich also der Durchtritt der Gase durch die Seifenlamelle ebenso abspielt wie bei freier Diffusion oder ihr proportional verläuft, so daß die Ausdrücke $k^*\sqrt{M}$ bzw. const $k^*\sqrt{M}$ Geltung besitzen, so muß die beobachtete Austauschzahl mit der nach Exner berechneten übereinstimmen.

Exner selbst äußert sich hierüber folgendermaßen:

„Die berechneten und beobachteten Werte von γ stimmen soweit überein, daß man die früher gemachte Voraussetzung, die Diffusionsgeschwindigkeit sei für alle untersuchten Gase proportional dem Ausdruck $(\tau/\sqrt{\varrho})$ wohl als gerechtfertigt ansehen darf. Daraus geht aber hervor, daß man eine Seifenlamelle in der Tat als eine poröse Wand von so geringer Dicke betrachten muß, daß ihre Poren als Löcher in unendlich dünner Wand (!) wirken und nicht als Kanäle wie bei allen festen porösen Körpern, für welch letztere, wie Bunsen nachgewiesen hat, die Relation, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase, keine Gültigkeit mehr hat."

Von Exner wurden nun auch einige Versuche ausgeführt, die eine quantitative Berechnung der Permeabilität der Lamelle für Wasserstoff gestatten, so daß wir mit Hilfe der Austauschzahlen auch die Permeabilitäten für alle anderen Gase angeben können.

In einem 4-Liter-Gefäß befindet sich Luft unter dem herrschenden Atmosphärendruck und bei konstant gehaltener Zimmertemperatur. Der durchbohrte Stopfen trägt das graduierte und mit einer Seifenlamelle verschlossene Verschiebungsrohr, dessen Querschnittsgröße $F = 0{,}865$ qcm beträgt. Die Flasche wird nun — mit dem Rohr nach unten gerichtet — aufgestellt und Wasserstoff in das Verschiebungsrohr kontinuierlich eingeleitet. Die zeitlichen Verschiebungen der Lamelle waren folgende.

Tabelle LVIII.

Zeit in Minuten	Stand der Lamelle im Rohr	Verschiebung pro Minute
0	149	—
1	136	13
2	122	14
3	107	15
4	93	14
5	79	14
:	:	:
10	13	13
	im Mittel	13,6 mm
	pro Min. = 1,193 ccm pro Min.	

Diese Volumänderung stellt die Differenz aus dem eingetretenen H_2- und dem ausgetretenen Luftvolumen dar:

$$v_H - v_L = 1{,}193 \text{ ccm.}$$

Da die Austauschzahl

$$\gamma = \frac{v_H}{v_L}, = 3{,}77$$

beträgt, so resultiert aus diesen beiden Gleichungen für das eingetretene Wasserstoffvolumen:

$$v_H = 1{,}625 \text{ ccm.}$$

Die Permeabilität der Seifenlamelle für H_2 ist nun berechenbar:

$$\delta^* = \frac{1{,}625}{0{,}865 \cdot 60} = 0{,}0313 \text{ cm/sec.}$$

Nehmen wir an, daß der innere Permeationskoeffizient des H_2 mit dem freien Diffusionskoeffizienten des H_2 im Wasser identisch ist, so können wir aus der Gleichung:

$$\frac{\delta^* d}{\tau} = k^*$$

die unbekannte Lamellendicke berechnen:

$$d = \frac{3{,}85 \cdot 10^{-5}\ 0{,}019}{0{,}0313} = 2{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

Herstellung der Seifenlösungen: Rezept nach Plateau: 1 g Marseiller Seife in 40 g dest. Wasser lösen, 3 Volumina davon mit 2 Volumina konz. Glyzerins versetzen.

„Die Beimischung von Glyzerin verleiht den Seifenlamellen allerdings, besonders wenn man solche von größeren Dimensionen benötigt, eine ganz außerordentliche Beständigkeit, allein bei den vorliegenden Versuchen, wo eine Lamelle von dem geringen Durchmesser der Diffusionsröhre (0,7 cm) gebraucht wurde, genügte stets eine einfache wässerige Lösung der Seife: 1 g Marseiller Seife auf 60,80 g dest. Wasser, kalt lösen, nach 1,5 bis 2 Stunden alle nicht gelösten Bestandteile entfernen und 3 Tage in einem Standzylinder stehen lassen. Dann die klare Seifenlösung abhebern. Die daraus erzeugten Lamellen hielten sich stets, wenn nicht äußere Einflüsse sie zerstörten, mehrere Stunden, mitunter sogar über Nacht. Die Innenwand des Diffusionsrohres muß allerdings mit Seifenlösung gut benetzt und völlig rein sein.... Eine größere oder geringere Verdünnung der Seifenlösung mit Wasser, sowie Beimengung von Glyzerin zu derselben ist auf die Resultate ohne Einfluß. Alkohol verhält sich aber anders. Die Austauschzahl des Wasserstoffs bezogen auf Luft geht durch Alkoholzusatz (7 Teile Seifenlösung, 1 Teil Alkohol) von $\gamma = 3{,}77$ auf 2,75 zurück."

b) Joh. Pranghe[69]) untersucht in analoger Weise wie Exner die Permeation von Gasen durch Flüssigkeitslamellen (Seifenlösung bzw. Leinöl).

Das Diffusionsrohr ist 8—9,6 cm lang und besitzt einen inneren Durchmesser von 0,7 cm.

Die Versuche mit der Seifenlösung ergeben Austauschkoeffizienten, die mit den von Exner gefundenen übereinstimmen.

Die Leinöllamellen werden aus ungekochtem, reinem Leinöl gewonnen. Sie sollen sehr dauerhaft sein. Der Absorptionskoeffizient des Gases wurde nach Entlüftung des Leinöls (4 mm Hg) gemessen.

[69]) Joh. Pranghe, Ann. d. Phys. u. Chem. (Beiblätter) **2**, 202 (1878).

Mit wachsender Lamellendicke sinkt die Durchtrittsgeschwindigkeit der Gase beträchtlich.

Tabelle LIX.

Gase	Temp.	γ	τ	ϱ'	$\frac{\tau}{\sqrt{\varrho'}}$
Leuchtgas . .	21,5	2,76	0,0875	0,48	0,1263
Kohlensäure .	23,0	16,78	1,0659	1,52	0,8645
Wasserstoff .	21,5	2,85	0,0031	0,069	0,0118
Sauerstoff . .	22,6	1,78			
Stickoxydul .	25,0	16,8	1,5995	1,526	1,2948

α) Die Dicke der Leinöllamelle. Der Verfasser mißt ferner die Geschwindigkeitskonstante a_2, die den Durchtritt von Stickoxydul durch eine Leinöllamelle in Luft regelt. Die Berechnung dieser Konstanten wird mit der schon früher erwähnten, von Bunsen angegebenen Gleichung durchgeführt.

$$a_2 \cdot t = S_0 - v + \frac{\gamma \cdot S_0}{0{,}4343} \log \frac{S_0(1-\gamma)}{v - \gamma \cdot S_0}.$$

S_0 = Volumen N_2O zur Zeit $t = 0$; v = Gasvolumen in der N_2O-Kammer zur Zeit t;

$$\gamma = \frac{\text{Luftvolumen}}{N_2O\text{-Volumen}}.$$

$\gamma = 1/16{,}8$. $F = 0{,}385$ qcm. $\tau = 1{,}599$.

Umrechnung $[\delta^*]_i = \frac{a_2}{F \cdot \tau}$.

Tabelle LX.

Zeit sec	Volumen v	a_2 (neu ber.)	$(\delta^*)_i$
0	96	—	—
15	92	—	—
30	88,2	0,278	0,451
60	81	0,267	0,433
90	74	0,262	0,425
120	67	0,260	0,422
150	60,1	0,258	0,419
165	56,8	0,257	0,417

Setzt man den Diffusionskoeffizienten des N_2O im Wasser $k^* = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ qcm sec, so liefert die schon im vorigen Abschnitt benutzte Beziehung $(\delta^* d)_i \cong k^*$, für die Lamellendicke $d \cong 5 \cdot 10^{-5}$ cm. Wir erhalten also für die Leinöllamellen dieselbe Größenordnung wie für die Seifenlamellen.

β) Die Dicke der Seifenlamelle. Aus der Permeabilität einer Seifenlamelle für Leuchtgas können wir ebenfalls zu einer Abschätzung der Lamellendicke gelangen. Die von Pranghe benutzte Versuchsanordnung unterscheidet sich nur dadurch von der vorhergehenden, daß jetzt das Leuchtgas in einem kleinen Raum durch die Seifenlamelle abgeschlossen in ein unendlich großes Luftvolumen permeiert.

Geben wir dem Leuchtgas bzw. der Luft den Index 1 bzw. 2 und der Kammer, die ursprünglich reines Leuchtgas bzw. Luft enthielt, die Indizes e bzw. a, so verfolgen wir die Permeation des Leuchtgases vom Standpunkt 1 der von Manegold und Solf abgeleiteten allgemeinen Gleichung für eine binär zweiseitige Diapermeation (vgl. Mitteilung XIX/7, S. 138).

Die Randbedingungen sind:

$(v_e^0)_1 = v_e^0, = 1{,}53$ ccm. $\quad (v_a^0)_1 = 0.$

$(v_e^0)_2 = 0. \quad\quad\quad\quad (v_a^0)_2 = \infty.$

$$\gamma = \frac{\delta_1^*}{\delta_2^*}, = 2{,}31.$$

Die allgemeine Gleichung vereinfacht sich dann zu:

$$\delta_1^* = \frac{1}{Ft}\left(1{,}53 - v_e + \frac{1{,}53}{2{,}31\ 0{,}4343} \log \frac{1{,}31\ 1{,}53}{2{,}31\ v_e - 1{,}53}\right).$$

Bei einer Fläche von $F = 0{,}385$ qcm und einer gesamten Versuchsdauer von $t = 600$ sec resultiert als Mittelwert aus 4 Einzelmessungen für die Permeabilität der Lamelle für Leuchtgas:

$\delta_1^* = 0{,}0188$ cm/sec und für Luft:

$\delta_2^* = 0{,}00815$ cm/sec.

Die inneren Permeabilitäten betragen:

für Leuchtgas: $\tau = 0{,}025 \quad (\delta^*)_i = 0{,}75$ cm/sec,

für Luft: $\tau = 0{,}017 \quad (\delta^*)_i = 0{,}48$ cm/sec.

Aus der Gleichung $(\delta^* d)_i = k^*$ erhalten wir nun für die unbekannte Dicke der Seifenlamelle als angenäherten Wert:

$$d = \frac{3{,}85 \cdot 10^{-5}}{0{,}75} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Dieser Wert ist sicherlich zu groß, weil wir den Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs statt den des „Leuchtgases" in Rechnung gestellt haben. Da die Austauschzahl des Wasserstoffs etwa 1,66 mal größer ist als der des Leuchtgases, so dürfte der Wert

$$d = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-5}}{1{,}66} = 3{,}0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

eine bessere Näherung darstellen. Aus den Exner'schen Versuchen errechneten wir eine Lamellendicke von $d = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$. In der Literatur wird die Dicke der Seifenlamellen mit 10^{-3} bis 10^{-5} cm angegeben.

(Schluß und Zusammenfassung folgen.)

Über die Strömung von Stoffen mit Fließfestigkeit.

Zur Theorie der Strukturviskosität, III.[1])

Von W. Philippoff. (Eingegangen am 16. März 1938.)

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. K. Hess, Berlin-Dahlem.)

1. Einleitung.

In der II. Mitteilung dieser Serie ist gezeigt worden, daß sich anomal fließende („nicht-Newton'sche") Flüssigkeiten beim Strömen ebenso wie normale Flüssigkeiten verhalten können, d. h. laminar und stationär fließen können. Für die damals nur kurz erwähnten „plastischen Körper" mit Fließgrenze wurde erwartet, daß auch bei ihnen die laminare stationäre Strömung vorkommt und daß der Bingham'sche Ansatz[2]) gilt.

Prüft man indessen das Verhalten dieser plastischen Körper in derselben Weise wie die „nicht-Newton'schen" Flüssigkeiten, also in erster Linie in einem großen Schubspannungsbereich mit verschiedenen Kapillaren, so ergeben sich Erscheinungen, durch die sich diese Körper von den „nicht-Newton'schen" Flüssigkeiten scharf unterscheiden. Dies deutet darauf hin, daß bei den plastischen Körpern mit Fließgrenze entweder die Strömung nicht laminar und stationär ist, oder daß der Bingham'sche Ansatz versagt.

Zur näheren Untersuchung des abweichenden Verhaltens wurden die Fließkurven von möglichst verschiedenartigen Stoffen untersucht und parallel damit die Strömung im polarisierten Licht unmittelbar im Viskosimeter beobachtet. Die Untersuchung hat ergeben, daß die plastischen Körper zwar allgemein *stationär* fließen können, die Strömung erfolgt dabei aber durchaus *nicht* laminar, so daß die theoretischen Voraussetzungen und damit auch der Bingham'sche Ansatz nicht bzw. nur in wenigen Sonderfällen zutreffen.

Die direkte Beobachtung der Strömung durch die Doppelbrechung führte im Zusammenhang mit der Betrachtung der Fließkurven zu einem wahrscheinlichen Mechanismus für das Strömen derartiger Stoffe. Der Abgrenzung dieser Stoffgruppe gegenüber den laminar und stationär strömenden „nicht-Newton'schen" Flüssigkeiten kommt deshalb größere Bedeutung zu, weil vielfach im Schrifttum Systeme mit Strukturviskosität miteinander verglichen wurden, ohne daß dabei auf die Frage Rücksicht genommen wurde, ob in beiden Fällen dieselbe Strömungsart herrscht d. h. ob die Systeme überhaupt miteinander vergleichbar sind.

Im folgenden wird zunächst an Hand der Theorie der Strömung plastischer Körper, wie sie durch die Arbeiten von E. C. Bingham[3]), E. Buckingham[4]), M. Reiner[5]) und G. W. Scott-Blair[6]) festgelegt ist, gezeigt, inwiefern selbst unter idealen Voraussetzungen die Darstellung der Fließeigenschaften durch die Fließkurve bei der in Frage stehenden Stoffgruppe versagen muß.

2. Theorie der Strömung plastischer Körper.

Unter der Voraussetzung laminarer und stationärer Strömung gilt für beliebige Reibungsgesetze, also auch im Falle des Bingham'schen Ansatzes[7]), die Weissenberg'sche Formel:

$$V = \frac{4}{P_R^3} \int_0^{P_R} P^2 f(P)\, dP. \qquad (1)$$

Darin ist $P_R = Rp/2L$ in dyn/cm² die Schubspannung am Rande der Kapillare mit Durchmesser $2R$ und der Länge L in cm, bei dem Überdruck an den Kapillarenden von p dyn/cm². V ist die „mittlere Fließgeschwindigkeit" $= 4Q/\pi R^3$ in $\sec^{-1}$, wobei Q das Strömungsvolumen in cm³/sec. Die Größe V entspricht größenordnungsmäßig dem Geschwindigkeitsgefälle, ist aber nicht mit ihm identisch.

Nach Gl. (1) ist die Darstellung in P—V-Koordinaten bei jedem beliebigen Reibungsgesetz möglich, da die Abmessungen der Kapillare nur in den angegebenen Größen auftreten, wobei aber vorausgesetzt ist, daß der Stoff an der Kapillarwand haftet.

Durch Integrieren des Bingham'schen Ansatzes (Buckingham und Reiner)

$$\partial v/\partial x = 1/\eta\,(P - \vartheta) \qquad (2)$$

ergibt sich

$$V = P_R/\eta\,[1 - 4/3\,\vartheta/P_R + 1/3\,(\vartheta/P_R)^4]. \qquad (3)$$

Dabei bedeutet ϑ die Fließgrenze („Yield Value") nach Bingham. In Fig. 1 ist der Kurven-

[1]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 142 (1936).

[2]) E. C. Bingham, Bur. Stand. Techn. Papers **13**, 309 (1916).

[3]) E. C. Bingham, l. c.

[4]) E. Buckingham, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **21**, II, 1154 (1921).

[5]) M. Reiner, Kolloid-Z. **39**, 80 (1926).

[6]) G. W. Scott-Blair und E. M. Crowther, J. physic. Chem. **33**, 321 (1929); G. W. Scott-Blair, Kolloid-Z. **47**, 76 (1929).

[7]) Vgl. auch A. Szegvari, Z. physik. Chem. **108**, 175 (1924) sowie G. W. Scott-Blair, loc. cit.

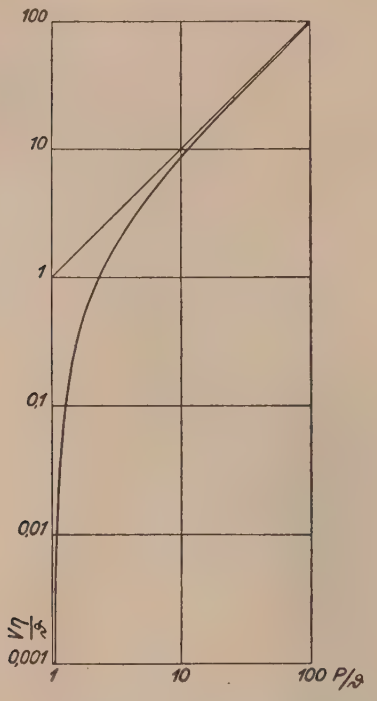


Fig. 1. Fließkurve entsprechend der Bingham'schen Gleichung [Gl. (3)] in doppelt-logarithmischem Maßstab mit zweckmäßigen Koordinaten aufgetragen.

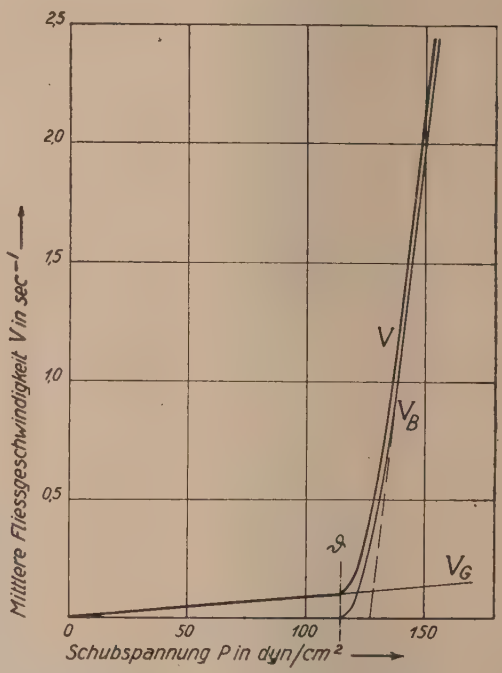


Fig. 2. Fließkurve für ein System mit Fließgrenze und Gleitung (50 Proz. Zinkweiß in Leinölfirnis) in linearem Maßstab (vgl. auch Fig. 7).

verlauf entsprechend Gl. (3) im doppeltlogarithmischen Maßstabe wiedergegeben, woraus hervorgeht, daß auch in diesem idealen Fall die Fließkurve nicht als Gerade, die die Abszissenachse im Abstande schneidet, wiedergegeben werden kann (vgl. Fig. 2 Kurve V_B).

Gl. (3) gibt aber die Verhältnisse bei geringen Schubspannungen im allgemeinen *nicht* wieder, so daß schon E. Buckingham die *Gleitung* der strömenden Masse an der Kapillarwand berücksichtigt hat. Es wird eine Schicht von der Dicke δ und der Viskosität η_1 eingeführt. Integriert man den Bingham'schen Ansatz unter diesen Bedingungen, so erhält man als vollständige Lösung (die bisher veröffentlichten Gleichungen sind Näherungen)

$$V = P_R \left\{ \frac{(1-\delta/R)^4}{\eta} \left(1 - 4/3 \frac{\vartheta}{P_R(1-\delta/R)} + 1/3 \left[\frac{\vartheta}{P_R(1-\delta/R)} \right]^4 \right) + 4/\eta_1 \, \delta/R \right\}. \quad (4)$$

Bei Einführung der „scheinbaren Fließgrenze" $\vartheta' = \dfrac{\vartheta}{1-\delta/R}$ ergibt sich als Näherung für $\delta \ll R$ (Buckingham)

$$V = P_P \cdot 1/\eta (1 - 4/3 \vartheta'/P_R + 1/3 \left(\frac{\vartheta'}{P_R} \right)^4 + 4 P_R \cdot \delta/R. \quad (5)$$

Ist V_B die nach Bingham zu erwartende Fließgeschwindigkeit und V_G die Gleitgeschwindigkeit, so ergibt sich entsprechend Gl. (5)

$$V = V_B + V_G. \quad (6)$$

Dabei ist

$$V_G = P_R/\eta'; \quad \eta' = \eta_1 R/4\delta. \quad (7)$$

Aus Gl. (7) kann man entweder die Dicke δ der Gleitschicht oder umgekehrt aus der bekannten Viskosität η_1 mit Dicke δ der Gleitschicht die Gleitgeschwindigkeit V_G berechnen. In Fig. 2 ist zur Veranschaulichung ein Beispiel wiedergegeben. Der Unterschied zwischen den Körpern mit Fließgrenze und den „nicht-Newton'schen" Flüssigkeiten mit einem η_0 liegt darin, daß bei den plastischen Körpern mit Fließgrenze

1. η_0 beim Gleiten *nicht* apparateunabhängig ist,
2. der Übergang von η_0 in ein schubspannungsabhängiges η' sehr scharf ausgeprägt, d. h. nahezu knickförmig erfolgt.

Aus den letzten Gleichungen geht hervor, daß bei laminarer Strömung zwar die „Bingham-

sche Geschwindigkeit" von den Kapillardimensionen unabhängig ist, daß aber die *Gleitgeschwindigkeit* noch vom *Kapillarradius abhängt*, wodurch die Darstellung der Ergebnisse als Fließkurve bei kleinen Fließgeschwindigkeiten unmöglich gemacht ist. Es sei erwähnt, daß R. K. Schofield und G. W. Scott-Blair[8]) zur Deutung von Versuchsergebnissen bei Tonpasten *zwei* Viskositäten und *zwei* Fließgrenzen, also *vier* empirische Konstanten heranziehen mußten, wodurch die Verhältnisse wesentlich kompliziert werden. Trotzdem konnten die Autoren nachweisen, daß ausschließlich die Länge der Kapillare in den Ausdruck für die Schubspannung eingeht, *nicht* der Durchmesser, der außer in P noch in V_G vorkommt, wie man es auf Grund der vorangehend besprochenen Theorie erwarten sollte.

Die Messungen von Schofield und Scott-Blair sind nicht in einem so großen Meßbereich ausgeführt worden, daß die Gleitungstheorie genauer nachgeprüft werden könnte. Indessen haben die Autoren bei den untersuchten Pasten durch Färbeversuche laminare Strömung einwandfrei festgestellt[9]).

Die bisher entwickelte rheologische Theorie kennt also bisher nur den Fall der Gleitung, bei der die Darstellung der Fließeigenschaften durch eine Fließkurve versagen muß[10]). Die andere Möglichkeit, das Versagen der Darstellung der Fließeigenschaften durch die Fließkurve darauf zurückzuführen, daß die angenommene laminare stationäre Strömung für plastische Körper mit Fließfestigkeit nicht vorhanden ist, ist bisher kaum diskutiert worden[11]).

Die vorliegende Untersuchung versucht, diese Lücke auszufüllen und die Strömungsform von möglichst verschiedenen Stoffen mit Fließfestigkeit zu untersuchen, um die Fälle einwandfrei herauszuarbeiten, bei denen die Fließkurve als Materialkonstante nicht verwendet werden kann.

3. Versuchsanordnung und Wahl der Systeme.

Zur Anwendung kam das früher[12]) beschriebene Viskosimeter mit auswechselbaren Kapillaren und indirekter Ablesung, wobei nach einem Vorschlag von F. Hirata[13]) auf die Kapillare in Blickrichtung zwei Deckgläschen in Kanadabalsam aufgekittet wurden, wodurch die Beobachtung unter dem Mikroskop erleichtert wird. Dadurch ermöglichte sich gleichzeitige Beobachtung von Strömungsdoppelbrechung und Strukturviskosität[14]).

Für die optische Beobachtung wurde das Viskosimeter in den Strahlengang eines Polarisationsmikroskopes aufmontiert, wobei wegen der an sich schon doppelbrechenden Kapillaren die Schwingungsebene des Lichtes nach Durchgang durch den Polarisator in der Kapillarachse lag. Die mitgeteilten Mikroaufnahmen (vgl. Tafel 1) wurden bei nur geringer Vergrößerung (etwa 10fach) mit einem Leica-Aufsatz aufgenommen. Die subjektive Beobachtung konnte verschiedentlich durch Anwendung eines Gipsplättchens (Rot I) verbessert werden, während die Mikroaufnahmen ausschließlich nur bei gekreuzten Nicols durchgeführt wurden.

Es wurden folgende Systeme herangezogen:

1. Trinitrobaumwolle (höchstviskos) in Butylazetat (1 Proz.),
2. Kollodiumwolle V 133 (niederviskos) in Butylazetat (20 Proz.),
3. Natriumoleat in Wasser (33 Proz.),
4. Quecksilbersulfosalizylsäure (3 Proz.)[15]),
5. wie 4. (4 Proz.),
6. wie 4. (1 Proz.),
7. Baumwollgelb-Natriumsulfat (3:2)-Wasser (1,6 Proz.)[16]),
8. Zellit L in Benzylalkohol (1 Proz.),
9. Zellit L in technischem Benzylalkohol (1 Proz.),
10. Kernseife in Wasser (2 Proz.),
11. Vanadinpentoxydsol[17]), 1 Jahr alt,
12. Wie 11., etwa 2 Tage alt.

[8]) R. K. Schofield und G. W. Scott-Blair, J. physic. Chem. **34**, 248 (1930); G. W. Scott-Blair, J. physic. Chem. **34**, 1505 (1930); G. W. Scott-Blair und R. K. Schofield, J. physic. Chem. **39**, 973 (1935).

[9]) R. V. Williamson, J. Rheology **1**, 283 (1930); M. Mooney, J. Rheology **2**, 210 (1931); M. Reiner, J. Rheology **2**, 337 (1931); M. Reiner, Physik. Z. **33**, 499 (1932); A. J. Zarewitsch und K. A. Malyschew, Neftjanoje Chosjajstwo **34**, 1 (1934).

[10]) Vgl. dazu auch die älteren Messungen von Bingham bei Ölfarben, rf. in E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity (New York 1922).

[11]) Versuche von A. S. C. Lawrence [Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **148**, 59 (1935)] zur Ermittelung von Strömungsprofilen durch Anfärbung liegen in dieser Richtung.

[12]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 155 (1936).

[13]) F. Hirata, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 507 (1935).

[14]) Vgl. R. H. Humphry, Proc. physic. Soc. London **35**, 217 (1923).

[15]) Hergestellt nach der verbesserten Vorschrift von Wo. Ostwald von H. Zocher und S. Berkman [Kolloid-Z. **42**, 309 (1927)].

[16]) Vgl. Vorschrift bei Wo. Ostwald und V. Trakas, Kolloid-Z. **68**, 42 (1934).

[17]) W. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1095 (1904).

4. Versuchsergebnisse.

Es sei hervorgehoben, daß im Gegensatz zu früheren Messungen die Strömungsdoppelbrechung nur bei sehr kleinen Fließgeschwindigkeiten untersucht wurde, was gegenüber den sonst üblichen großen Fließgeschwindigkeiten den großen Vorteil hat, daß die Erscheinungen in allen Einzelheiten genau erkannt werden.

Nitrozellulose und Natriumoleat. In einer vorangehenden Untersuchung[18]) ist für Nitrozellulose und Natriumoleat die Anwendbarkeit der Fließkurvendarstellung, d. h. also die Gültigkeit laminarer Strömung nachgewiesen worden, so daß sich die Fließkurvenaufnahme für diese Systeme hier erübrigt. Für Nitrozellulose konnte keine meßbare Strömungsdoppelbrechung festgestellt werden, was wohl auf den an sich kleinen Effekt und die geringe durchstrahlte Flüssigkeitsstrecke zurückzuführen ist. Von R. Signer[19]) ist nachgewiesen worden, daß Nitrozellulose-lösungen grundsätzlich Strömungsdoppelbrechung zeigen. Natriumoleatlösung zeigt bei höheren Fließgeschwindigkeiten sehr deutliche Effekte, über die an anderer Stelle berichtet ist[20]). Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist ausschließlich die Feststellung wichtig, daß in diesem Falle, in dem laminare Strömung einwandfrei durch die Fließkurve erwiesen ist, auch die Strömungsdoppelbrechung sich nur in parallel zur Kapillarachse verlaufenden hellen Streifen äußert, so daß also auch hierdurch die laminare Strömung bestätigt wird (vgl. Tafel 1, Reihe IV; Aufnahme 2 in Ruhe, Aufnahme 3 beim Strömen). Eine genaue Beobachtung der Strömung bei äußerst kleinen Fließgeschwindigkeiten zeigte für Nitrozellulose und Natriumoleat eine deutliche Verschiedenheit der Geschwindigkeit suspendierter Staubteilchen in diesen Lösungen über den Strömungsquerschnitt, was ebenfalls im Falle laminarer Strömung zu erwarten ist.

Zusammenfassend ergibt sich, daß diese optischen Versuche einwandfreie Bestätigung für das Bestehen der sonst schon sicher nachgewiesenen laminaren stationären Strömung im Falle nachweislich „nicht-Newton'scher" Flüssigkeiten liefern.

Quecksilbersulfosalizylsäure. Es wurde zunächst die weiteste Kapillare verwendet und bei dem kleinsten Druck, bei dem überhaupt eine meßbare Fließgeschwindigkeit auftritt, beobachtet und der Druck allmählich gesteigert, bis die Meßzeiten für eine genaue Bestimmung zu klein wurden. In gleicher Weise wurde noch mit 3 Kapillaren kleineren Durchmessers verfahren. Bei der dünnsten Kapillare wurde die gesamte Flüssigkeit mit dem höchstmöglichen Druck (etwa 80 cm Quecksilbersäule) durchgepreßt und die Flüssigkeit dann erneut (rückwärts) strömen gelassen. Sämtliche Wiederholungsmessungen lagen höher als die Primärmessungen, so daß eine deutliche Viskositätsverminderung nach Beanspruchung der Lösung festgestellt ist. Die gesamten gemessenen 8 Kurven (vgl. Fig. 3) fallen nicht zusammen: die Darstellung als Fließkurve versagt. Wartet man genügend lange Zeit (über Nacht), so führt die Kurve auf die vorangehend gemessene zurück: es tritt eine Verfestigung ein, die im Sinne von H. Freundlich[21]) als Thixotropie, d. h. isotherme, reversible Sol—Gel-Umwandlung aufzufassen ist.

Tafel I.

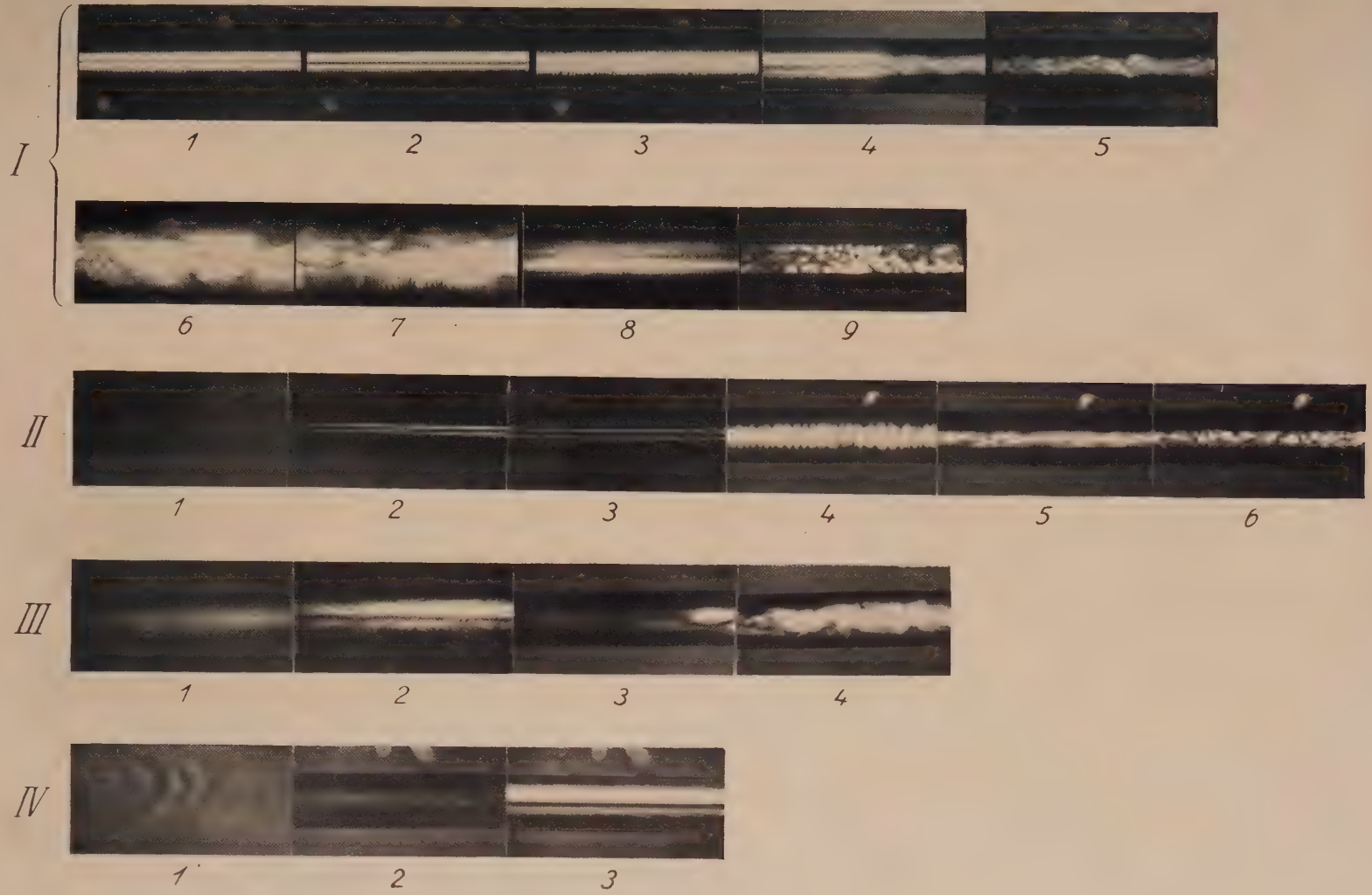
Reihe I: Strömungsbilder von 3proz. Quecksilbersulfosalizyl-Säure in Wasser.
1 In 1 mm-Kapillare in Ruhe.
2 Bei Belastung mit 120 dyn/cm² unterhalb der Fließgrenze.
3 Nach kurzem Fließen bei 140 dyn/cm².
4 Wie 3, Kapillarinhalt am Ende der Kapillare.
5 Weitgehend zerstörte Gallerte.
6 In Kapillare mit $\varnothing = 2$ mm nach kurzem Fließen.
7 Wie 6.
8 In 2 mm-Kapillare in Ruhe: homogenes Bild.
9 Weitgehend zerstörte Gallerte als typisches Strömungsbild.

Reihe II: Strömungsbilder von V_2O_5-Sol (etwa 1proz.).
1 2 Tage altes Sol in Ruhe.
2 Wie 1, beim Fließen unter 50 dyn/cm².
3 Wie 1, sofort nach dem Fließen.
4 1 Jahr altes Sol in Ruhe: spontane Orientierung.
5 Wie 4, beim Strömen.
6 Wie 4, nach kurzem Strömen: Rückbildung der spontanen Orientierung.

Reihe III: Strömungsbilder von Baumwollgelb-Sol (1,6proz.).
1 Sol in Ruhe.
2 Wie 1, mit 14 dyn/cm² belastet.
3 Wie 1, Ende des Kapillarinhaltes.
4 Typisches Strömungsbild, nach 2maligem vorangehendem Durchdrücken.

Reihe IV: Strömungsbilder von Seifenlösungen.
1 Kernseife in Wasser (2proz.).
2 Natriumoleat in Wasser (33proz.) in Ruhe.
3 Natriumoleat (33proz.), belastet mit 2100 dyn/cm² beim Fließen.

[18]) W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. (B) **31**, 237 (1936); K. Hess und W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1808 (1937).
[19]) R. Signer, Z. physik. Chem. (A) **150**, 257 (1930); R. Signer und H. Gross, Z. physik. Chem. (A) **165**, 161 (1933).
[20]) K. Hess, H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwiss. **26**, 184 (1938).
[21]) H. Freundlich, Thixotropy (Paris 1935).


I
1
2
3
4
5
6
7
8
9
II
1
2
3
4
5
6
III
1
2
3
4
IV
1
2
3

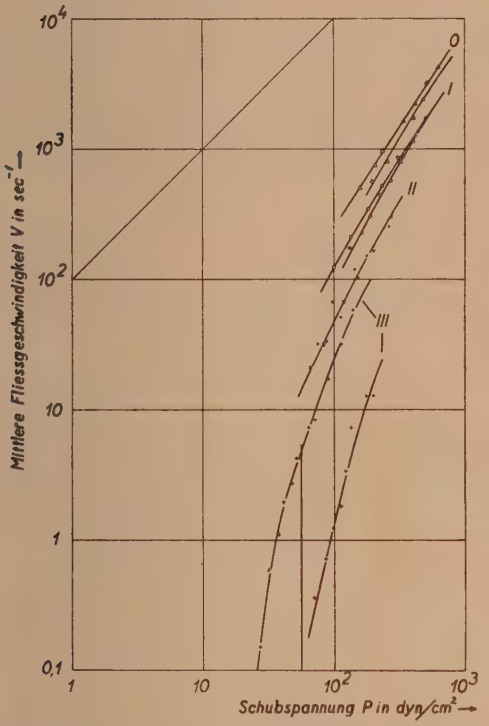


Fig. 3. Fließkurven einer 3proz. Lösung von Quecksilbersulfosalizylsäure in Wasser, gemessen mit verschiedenen Kapillaren; Kurve Or = 0,15 mm, Kurve Ir = 0,25 mm, Kurve IIr = 0,50 mm, Kurve IIIr = 1,00 mm; Länge bei allen Kapillaren 120 mm.

Die zur Klärung der Verhältnisse herangezogene mikroskopische Beobachtung ist in diesem Falle besonders geeignet, da Quecksilbersulfosalizylat eine sehr starke Doppelbrechung zeigt, die infolge der Phasendifferenz von mehr als $^1/_4 \cdot \lambda$ auch ohne Gipsplättchen zu schönen Farberscheinungen führt. In diesem Falle kann man die Strömungsform auch ohne irgendeinen besonderen Eingriff erkennen, was bei diesen empfindlichen Systemen besonders wichtig erscheint.

Zur Untersuchung wurde die Lösung heiß, d. h. in sehr niederviskosem Zustand in das Viskosimeter eingefüllt und erkalten gelassen. Durch vorsichtige Belastung unterhalb der Fließgrenze beobachtet man sehr deutlich die Spannungsdoppelbrechung der beim Erkalten entstandenen Gallerte. Wie aus Tafel 1, Versuchsreihe I, hervorgeht, treten dabei bzw. beim Fließen der Lösung folgende Erscheinungen auf:

Bild I, 1 Aufnahme in Ruhe; durch die Zylinderlinsenwirkung der Kapillare entsteht ein heller Streifen in der Mitte des Rohres, der Inhalt erscheint feinkörnig. Im gewöhnlichen Licht ist die Flüssigkeit isotrop.

Bild I, 2 Belastung mit Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze; die Spannungsdoppelbrechung verstärkt sich, was sich in der photographischen Wiedergabe in einer Verbreiterung des ursprünglichen hellen Streifens und einer Verschärfung des dunkeln Mittelstreifens äußert. Die Streifen bleiben streng parallel zur Kapillarachse.

Bild I, 3 Belastung mit Schubspannungen wenig oberhalb der Fließgrenze; es tritt langsames Fließen ein, wobei eine charakteristische Querstreifung auftritt, die eine *reine Translationsbewegung* ausführt, und die im Gegensatz zur laminaren Strömung keine Geschwindigkeitsunterschiede im Querschnitt erkennen läßt. Das Bild bleibt auch noch unmittelbar nach dem Abschalten des Druckes erhalten, so daß man es bequem im Stillstand photographieren kann.

Bild I, 4 Beobachtung nach dem Durchfließen der in der Kapillare abgekühlten Gallerte bei Eintritt von Flüssigkeit aus dem Vorratsgefäß in die Kapillare; das Bild ändert sich grundlegend; linke Seite letzte Teile des Kapillarinhaltes, rechte Seite nachgeflossene Anteile aus dem Vorratsgefäß.

Bild I, 5 ist ein typisches Strömungsbild. Beim Übergang aus dem Vorratsgefäß in die Kapillare wird die Gallerte stark zerkleinert und fließt als unter dem Polarisationsmikroskop erkennbare, bunt befleckte Masse mit reiner Translationsbewegung. Bei dauernder und mehrmals wiederholter Durchpressung durch die Kapillare werden die Gallertstücke immer kleiner. Schließlich sind sie gegenüber den Kapillarabmessungen so klein geworden, daß eine der laminaren stationären Strömung ähnliche Strömungsform entsteht, die man zweckmäßig als „pseudolaminare Strömung" bezeichnet[22]). Die Erscheinung ist bei den größeren Kapillardurchmessern noch deutlicher, wie aus den Bildern I, 6 bis 9 hervorgeht.

Die Ähnlichkeit der pseudolaminaren Strömung mit der echten laminaren Strömung besteht darin, daß in einem gewissen Bereich die Darstellung der Fließeigenschaften als Fließkurve möglich ist. Dies geht aus Fig. 4 hervor, wobei aus experimentellen Gründen eine 1proz. Lösung des

[22]) Die Bezeichnung „pseudolaminare Strömung" ist schon 1927 von Wo. Ostwald und Mitarbeitern [Kolloid-Z. **43**, 155 (1927)] benutzt worden, um den Teil der Fließkurve zu bezeichnen, für den eine konstante Viskosität gemessen wird, z. B. bei Gelatine-Solen. Die Erscheinung ist in beiden Fällen wohl dieselbe; in unserem Falle ist aber die pseudolaminare Strömung wie die laminare Strömung selbst nicht an eine konstante Viskosität gebunden.

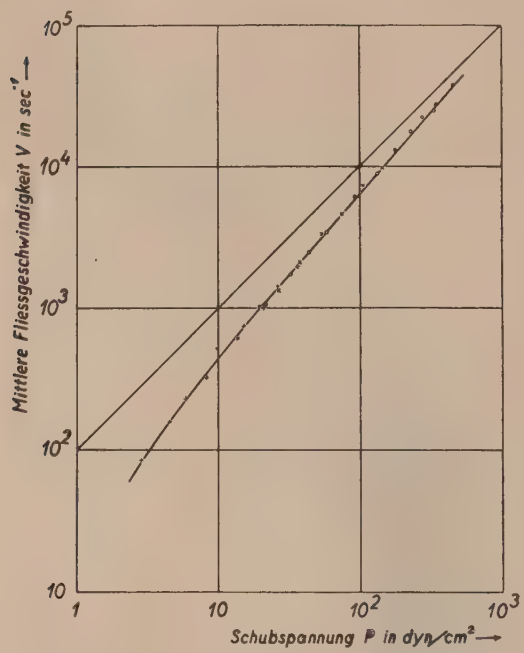


Fig. 4. Fließkurve einer 1proz. Lösung von einer Quecksilbersulfosalizylsäure in Wasser.

Quecksilbersulfosalizylates verwendet wurde; in diesem Falle ist die Gallerte viel „weicher" als die der 3- bzw. 4proz. Lösung und läßt sich leicht in den in Frage stehenden Zustand überführen.

Der Unterschied zwischen der pseudolaminaren Strömung und der echten laminaren Strömung besteht darin, daß erstere eine Folge eines irreversiblen Vorganges, der Zerstörung der Gallerte beim Einfluß in die Kapillare ist. Der Vorgang beruht nicht ausschließlich auf einer Eigenschaft der Lösung, sondern ist vom angewendeten Druck und dem Kapillardurchmesser abhängig.

Aus diesen Feststellungen ist zu folgern, daß die Abweichung der verschiedenen Fließkurven im Falle der 4proz. Lösung (Fig. 3) auf eine nichtlaminare Strömung zurückzuführen ist, die noch der theoretischen Behandlung unzugänglich ist. Es ist möglich, daß eine Berechnung ähnlich der Turbulenzrechnung bei normalen Flüssigkeiten durchgeführt werden kann.

Auch bei Baumwollgelb-Sol[23]) sowie bei Kernseifenlösung wurde eine sehr deutliche Spannungsdoppelbrechung unterhalb der Fließgrenze beobachtet (vgl. Tafel 1, Versuchsreihe III und IV).

Damit ist sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Fälle, bei denen eine Abhängigkeit der Viskosität von der mechanischen Vorgeschichte besteht, auf denselben Mechanismus: pseudolaminare Strömung einer zerstörten Gallerte, zurückzuführen sind (vgl. unten).

Vanadinpentoxyd-Sol. Das in theoretischer Hinsicht besonders wichtige Verhalten von V_2O_5-Sol beim Strömen ist in Tafel 1, Versuchsreihe II wiedergegeben.

Bild II, 1 zeigt eine nur 2 Tage alte Lösung in Ruhe: keine erkennbare Doppelbrechung.

Bild II, 2 zeigt dieselbe Lösung beim Strömen: Strömungsdoppelbrechung erfolgt wie bei Natriumoleat in parallelen Schichten, daher laminare Strömung.

Bild II, 3 zeigt dieselbe Lösung wie II, 2 sofort nach dem Strömen aufgenommen: die Strömungsdoppelbrechung besteht noch eine gewisse Zeit nach Abschalten des Druckes im Gegensatz zum Verhalten der Natriumoleatlösungen, deren Doppelbrechung in unmeßbar kleiner Zeit verschwindet. Bei V_2O_5-Sol liegt also eine deutliche Relaxation vor.

Bild II, 4 zeigt eine etwa 1 Jahr alte Lösung nach dem Strömen in Ruhe: es bilden sich beim Stehen der Lösung in der Kapillare Querstreifungen aus, die anscheinend durch Wandeffekte bedingt sind und die im Zusammenhang mit den Beobachtungen von H. Zocher[24]) sowie K. Hess und J. Gundermann[25]) über spontane Orientierung stehen dürften[26]).

Bild II, 5 gibt die sofort nach dem Strömen der quergestreiften Lösung II, 4 beobachtete Doppelbrechung wieder. Die vorher sichtbaren Streifen sind verschwunden, die Lösung ist aber bei weitem nicht homogen und zeigt „Schwarmbildung". Das Bild ist typisch für viele Proben von altem V_2O_5-Sol.

Bild II, 6 ist eine Minute nach Abschaltung der Strömung entsprechend II, 5 aufgenommen und läßt die beginnende Rückbildung der Querstreifung von II, 4 erkennen.

Es ist bekannt, daß die Viskosimetrie von V_2O_5-Sol besondere Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse macht[27]). Nach

[23]) Baumwollgelb-Sol ist vielfach (wahrscheinlich im Zustande pseudolaminarer Strömung) für weitgehende theoretische Schlußfolgerungen herangezogen worden; vgl. H. Kroepelin, Z. physik. Chem. (A) **149**, 291 (1930); H. Umstätter, Kolloid-Z. **70**, 174 (1935).

[24]) H. Zocher und K. Jacobsohn, Kolloid-Z. **41**, 220 (1927).

[25]) K. Hess und J. Gundermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937).

[26]) A. Rabinerson, Kolloid-Z. **69**, 66 (1934).

[27]) Vgl. auch F. Rinne, Kolloid-Z. **71**, 304 (1932).

den Beobachtungen der Reihe II wird es verständlich, daß die Zerstörung der „Schwärme", die von der Rückbildung der Strukturen überlagert wird, zu unübersichtlichen Verhältnissen führt, besonders bei kleinen Fließgeschwindigkeiten von der Größenordnung der Rückbildungsgeschwindigkeit. Nur bei genau definierter Beanspruchungsdauer kann man reproduzierbare Verhältnisse erwarten, worauf in einer späteren Mitteilung eingegangen wird.

Wie vorläufige Messungen gezeigt haben, macht die Aufnahme der Fließkurve von V_2O_5-Sol bei kleinen Geschwindigkeiten besondere Schwierigkeiten, während die Verhältnisse bei größeren Geschwindigkeiten gut durch eine Fließkurve darstellbar sind, ähnlich wie bei der 1 proz. Lösung von Quecksilbersulfosalizylsäure und nach hier nicht näher mitgeteilten Versuchen im Falle von Baumwollgelb-Sol. Bei hohen Geschwindigkeiten bzw. Schubspannungen herrscht also in diesen Systemen laminare oder pseudolaminare Strömung. Im Gegensatz zu Quecksilbersulfosalizylsäure, das eine meßbare Fließgrenze und unter Umständen (wenn nicht gerade im Gelatinierungszustand) irreversible Zerstörung zeigt, ist die Schwarmbildung beim V_2O_5-Sol vollkommen reversibel, was hinsichtlich der bekannten Thixotropie dieser Sole nicht überrascht.

Diese Schwarmbildung, die nur bei sehr frischen Solen nicht festgestellt werden konnte, läßt das System als Modell für hydrodynamische Theorien für stäbchenförmige Suspensionen ungeeignet erscheinen, trotzdem man nach den Arbeiten von Zocher[28]) als sicher annehmen kann, daß das V_2O_5-Sol stäbchenförmigen Charakter besitzt. Auf den Charakter der Schwarmbildung soll im Rahmen dieser Untersuchung nicht näher eingegangen werden.

Cellit-Benzylalkohol. Die Lösungen zeigen keine erkennbare Strömungsdoppelbrechung. Im Falle einer 1 proz. Lösung (reiner Benzylalkohol), die bei etwa 18° gelatiniert, konnten Fließkurven aufgenommen werden (Fig. 5), die indessen auch keine Übereinstimmung miteinander zeigten, sondern wie im Falle der Quecksilbersulfosalizylsäure-Lösungen erst nach mehrmaligem Durchpressen durch die Kapillare, d. h. nach Einstellen der pseudolaminaren Strömung, eine einzige Fließkurve bei mehreren Kapillaren gaben.

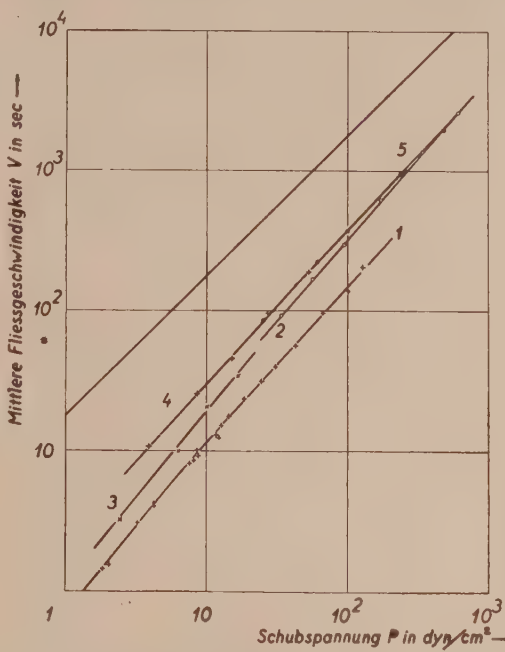


Fig. 5. Fließkurve einer 1 proz. Lösung von Cellit in reinem Benzylalkohol bei 18°; die Zahlen 1 bis 5 geben die zeitliche Reihenfolge der Messungen an.

In Ruhe wird die Störung der Struktur z. T. wieder aufgehoben und die Meßwerte liegen (z. B. nach Stehen über Nacht) nicht mehr auf der zuletzt gemessenen Kurve, sondern tiefer: die Lösungen zeigen also deutliche Thixotropie.

Bei der Lösung von Cellit in technischem Benzylalkohol trat bei 20° bereits Gelatinierung ein. An diesem System konnte bei einer 3-mm-Kapillare bei außerordentlich kleinen Fließgeschwindigkeiten eine deutliche Gleitung beobachtet werden, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist. Nahe der Fließgrenze erfolgt eine instationäre Steigerung der Fließgeschwindigkeit und der ganze Inhalt des Viskosimeters schießt gewissermaßen durch die Kapillare. Auch hierbei wird die Gel-

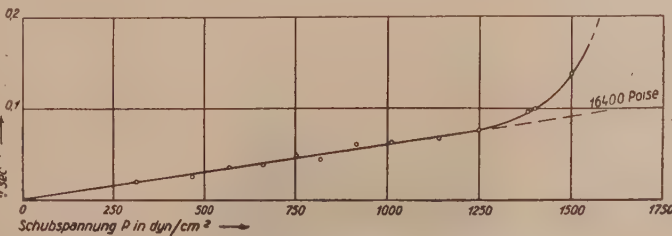


Fig. 6. Gleiten bei einer 1 proz. Lösung von Cellit in technischem Benzylalkohol.

[28]) H. Zocher, Z. physik. Chem. **98**, 293 (1921); Z. anorg. allg. Chem. **147**, 91 (1925).

struktur zerstört. Zur Messung der Viskosität der entstandenen zerstörten Gallerte ist die Kapillare dann zu weit. Die zerstörte Gallerte trennt sich nach kurzer Zeit in Gelanteile und eine scheinbar homogene Flüssigkeit (Synärese). Aus der Viskosität der Flüssigkeit und der ermittelten Gleitgeschwindigkeit berechnet sich nach Gl. (7) die Dicke der Gleitschicht zu 23 Å.

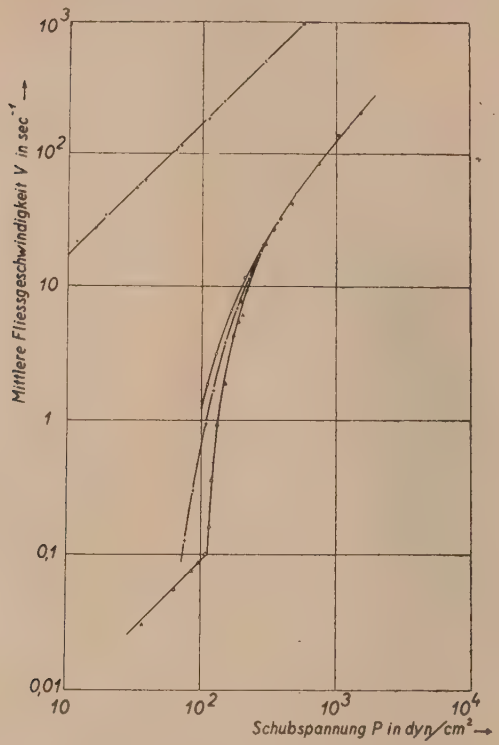


Fig. 7. Fließkurven einer Ölfarbe (50 Proz. Zinkweiß in Leinölfirnis), gemessen mit verschiedenen Kapillaren; es entsprechen: ○ Kap. 0,50 mm, + Kap. 1,00 mm, △ Kap. 1,50 mm; oben links die Fließkurve des Firnis zum Vergleich.

Ölfarbe (Zinkoxyd in Leinölfirnis). Entsprechend Fig. 7 ermöglicht sich auch bei diesem System nicht die Darstellung der Fließeigenschaften als Fließkurve, wenigstens nicht bei der für nicht-Newton'sche Flüssigkeiten üblichen Arbeitsmethode. Die Werte der weitesten Kapillare (3 mm) fallen mit denen der anderen Kapillaren bei höheren Schubspannungen zusammen und folgen mit sehr guter Näherung der integrierten Bingham'schen Gleichung [Gl. (6)]. Bei kleinen Schubspannungen wird Gleitung festgestellt, wobei sich aus der gemessenen Geschwindigkeit der Gleitung und der bekannten Viskosität des Firnisöles nach Gl. (7) eine Schicht von etwa 2000 Å berechnet. Dementsprechend ist die Ölfarbe das einzige der hier untersuchten Systeme, das der rheologischen Theorie folgt, wie schon aus anderen Arbeiten z. T. bekannt ist.

Weiterhin wurde auch bei dieser Ölfarbe ein Zeiteffekt festgestellt (Fig. 8). Preßt man eine gewisse Menge Ölfarbe durch die Kapillare und mißt unter Rückwärtsströmen, so steigen die Viskositäten im Laufe einer halben Stunde auf etwa den 15fachen Betrag der ursprünglich gemessenen Größe an. Es entsteht eine Thixotropie, die von Pryce-Jones[29]) mit Hilfe eines besonderen Registrier-Thixotropometer eingehend untersucht wurde. Infolge dieses Zeiteffektes fallen die zuerst gemessenen Viskositätswerte stets zu klein aus. Es könnte zutreffen, daß bei ausreichender Meßzeit, was bei der benutzten Versuchsanordnung aber nicht zu verwirklichen ist, alle Meßwerte mit denen der weitesten Kapillare übereinstimmen.

Der in Frage stehende Zeiteffekt (Thixotropie) der Ölfarben kompliziert die Untersuchung der Viskosität dieser sowie auch anderer sehr konzentrierter Suspensionen (z. B. Böden nach G. W. Scott-Blair und E. M. Crowther[30]) und macht die unbedingte Einhaltung einer bestimmten Beanspruchungsdauer zur Erzeugung eines stationären Zustandes erforderlich, was bisher überhaupt noch nicht berücksichtigt worden ist.

Bei Ölfarbe kann man auf Grund der vorliegen-

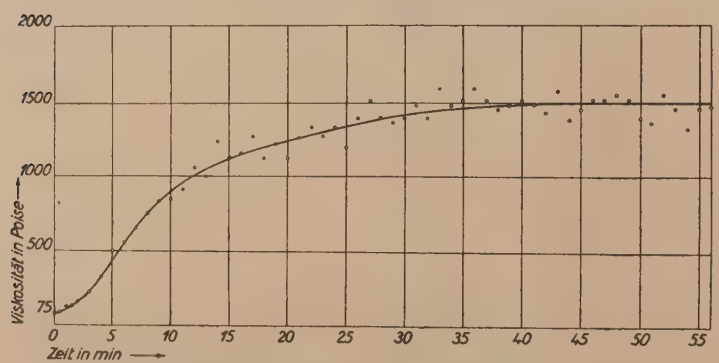


Fig. 8. Änderung der Viskosität der Ölfarbe in Abhängigkeit von der Zeit nach vorangehendem schnellem Fließen.

[29]) J. Pryce-Jones, J. Oil Colour Chemist's Ass. 17, 305 (1934).

[30]) G. W. Scott-Blair und E. M. Crowther, loc. cit.

den Messungen und der Färbeversuche von E. C. Bingham und G. W. Scott-Blair laminare stationäre Strömung als gegeben ansehen, wodurch eine Erfassung der verschiedenen Materialkonstanten dieser Systeme bei zweckmäßiger Meßmethode wahrscheinlich gemacht ist, was über den Rahmen der vorliegenden Arbeit aber hinausgeht.

5. Schlußfolgerungen.

Aus den beschriebenen Versuchen geht deutlich hervor, auf welche Umstände bei der Messung von Strukturviskosität unbedingt Rücksicht genommen werden muß. Die Messung mit einer einzigen Kapillare auch über einen größeren Meßbereich gestattet keine Entscheidung über die Fließeigenschaften eines Systems, denn nicht-Newton'sche Flüssigkeiten, zerstörte Gallerte, Sole mit Schwarmbildung und konzentrierte Suspensionen können auf Grund einer einzigen Fließkurve nicht unterschieden werden. Allein die Prüfung auf Reproduzierbarkeit mit steigender und fallender Schubspannung gibt bereits eine weitergehende Auskunft, indem nicht-Newtonsche Flüssigkeiten reproduzierbare Viskositätswerte liefern, Systeme mit pseudolaminarer Strömung dagegen nicht. Zu noch schärferer Unterscheidung führt die Messung mit mehreren Kapillaren, wie sie in den vorliegenden Fällen durchgeführt wurde, und worauf besonders E. Hatschek[31]) sowie auch R. K. Schofield und G. W. Scott-Blair[32]) als unbedingt notwendig hingewiesen haben. Als neuer Gesichtspunkt kommt auf Grund der vorliegenden Ergebnisse neben dem Nachweis der laminaren Strömung auch der Nachweis der stationären Strömung hinzu, denn nur unter Berücksichtigung dieses Nachweises sind Materialkonstanten bestimmbar. Die Störungen, die bei Außerachtlassung dieses Umstandes entstehen können, sind von vornherein nicht zu übersehen, können aber bis zum 15fachen des Meßwertes betragen.

Im Falle des Nachweises laminarer und stationärer Strömung, d. h. also bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten und bei konzentrierten Suspensionen kann nach dem jetzigen Stand der rheologischen Forschung eine einwandfreie Bestimmung der Materialkonstanten durchgeführt werden. Anders liegen die Verhältnisse aber bei den Stoffen mit Fließfestigkeit, die nur pseudolaminar fließen können. Hier ist zunächst nur der Zustand unterhalb der Fließgrenze erfaßbar, in dem die Stoffe sich als elastische Körper verhalten und durch den Elastizitätsmodul (Schermodul) und die Fließgrenze bestimmbar sind. Der Zustand der pseudolaminaren Strömung hängt aber von der Apparatur ab, indem kleinste Kapillaren und der höchste angewendete Druck maßgebend sind. In diesem Fall kann eine streng begründete Bestimmung von Materialkonstanten nicht durchgeführt werden, bevor nicht der Zerkleinerungsvorgang beim Einströmen des Systems in die Kapillare etwa durch ein statistisches Rechenverfahren erfaßt ist.

Diese Überlegungen stehen im Einklang mit der schon seit langem bekannten[33]) „Beeinflussung der Viskosität von Kolloiden durch mechanische Vorbehandlung", die neuerdings von Wo. Ostwald und W. W. Stuart[34]) eine ausführliche Bearbeitung erfahren hat. Ostwald und Stuart unterscheiden zwischen einer „mechanisch stabilen und mechanisch labilen Strukturviskosität". Im Sinne der vorangehenden Ausführungen entspricht der Zustand der pseudolaminaren Strömung der „mechanisch stabilen Strukturviskosität", der aber, wie oben gezeigt ist, von den benutzten Apparaten, insbesondere vom Kapillardurchmesser, sowie vom Druck abhängig ist. Der Übergang aus dem ursprünglichen unbeanspruchten Zustand in den weitgehendst zerstörten Zustand der pseudolaminaren Strömung entspricht dem „mechanisch labilen Gebiet der Strukturviskosität". Ausführlicher hierauf einzugehen, insbesondere die zahlreichen einschlägigen Arbeiten aufzuführen, ist angesichts der in dieser Hinsicht sehr vollständigen Arbeit von Wo. Ostwald und W. W. Stuart nicht notwendig. Es sei auch darauf verzichtet, im Rahmen der vorliegenden Untersuchung auf andere Fälle der „mechanischen Beeinflußbarkeit der Viskosität" einzugehen, die eine Viskositätserhöhung bedingen können[35]).

In bezug auf die technischen Bedürfnisse stellt sich die Möglichkeit zur Erfassung von Materialkonstanten etwas anders dar. Durch eine normierte Vorbehandlung, etwa vorheriges mehrmaliges Durchpressen durch eine normierte Kapillare bei einem normierten Überdruck kann eine normierte pseudolaminare Strömung erzwungen werden, die dann in einem unter Umständen recht

[31]) E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden 1929), 200.

[32]) R. K. Schofield und G. W. Scott-Blair, loc. cit.

[33]) P. v. Schroeder, Z. physik. Chem. **45**, 75 (1903); F. Gokun, Kolloid-Z. **3**, 84 (1908).

[34]) Wo. Ostwald und W. W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).

[35]) Wo. Ostwald und F. Piekenbrock, Kolloid-Beih. **19**, 138 (1924).

großen Meßbereich eine Darstellung als apparateunabhängige Fließkurve erlaubt[36]).

Eine derartig normierte pseudolaminare Strömung hängt aber zunächst in noch unübersichtlicher Weise von den Materialkonstanten, also in erster Linie von der Fließgrenze ab. Es ist unbekannt, ob die Zerteilung z. B. bei verschiedenen Konzentrationen immer gleich weit fortgeschritten ist und ob die Aufstellung von Konzentrationsfunktionen zweckmäßig ist. Außerdem ist unsicher, inwieweit η_0 und η_∞ in diesem Fall bei Aufstellung einer Konzentrationsfunktion berücksichtigt werden muß; η_0 ist zur Zeit noch nicht nachgewiesen worden, und η_∞ ist experimentell schwer bestimmbar.

6. Zusammenfassung.

Nach der Diskussion der Strömungsverhältnisse bei Stoffen mit Fließfestigkeit (plastische Körper) werden strukturviskosimetrische und polarisationsoptische Untersuchungen an einer Reihe verschiedenartiger Systeme angestellt.

Bei den nicht-Newton'schen Flüssigkeiten Natriumoleat-Wasser und V_2O_5-Sol (2 Tage alt) wurde einwandfrei laminare stationäre Strömung in Übereinstimmung mit früheren Versuchsergebnissen festgestellt. Im Falle von Gallerten (Quecksilbersulfosalizyl-Säure, Baumwollgelb und Cellit in Benzylalkohol) wurde die als „pseudolaminare Strömung" eingeführte Strömungsart beobachtet, die in der Strömung von Gallertstückchen besteht. Diese Strömung ist im Gegensatz zu der echten laminaren Strömung apparateabhängig und hängt in erster Linie von der dünnsten angewendeten Kapillare und dem dabei angewendeten höchsten Druck ab.

Im Falle des V_2O_5-Sols wurde in Übereinstimmung mit anderen Autoren Schwarmbildung festgestellt, die eine Messung bei kleinen Fließgeschwindigkeiten bzw. Schubspannungen wesentlich erschwert und die ebenfalls Anlaß zu pseudolaminarer Strömung gibt. Ähnliches gilt für andere gelatinierende Lösungen (Cellit in Benzylalkohol).

In zwei Fällen (Cellit in Benzylalkohol und Ölfarbe) wurde einwandfreie Gleitung festgestellt und die Dicke der Gleitschicht abgeschätzt. Als einziges der untersuchten Systeme gehorcht Ölfarbe weitgehend dem Bingham'schen Ansatz.

Im Anschluß daran wurden die Gesichtspunkte zur Ermittelung von Materialkonstanten von kolloiden Lösungen aus Viskositätsmessungen diskutiert.

* * *

Herrn Professor Dr. K. Hess danke ich auch an dieser Stelle für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit. Herrn Dr. Wergin danke ich für seine fachmännische Hilfe bei den Mikroaufnahmen.

[36]) Versuche mit Starrfett von M. H. Arveson, Ind. Engng. Chem. **24**, 71 (1932); **26**, 628 (1934).

Über die Diffusion von Zellulosederivaten.

Von Alfred Polson. (Eingegangen am 13. März 1938.)

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Upsala.)

Im Zusammenhang mit den von Signer und Mitarbeitern im hiesigen Institute ausgeführten „Ultrazentrifugalen Untersuchungen an Methyl- bzw. Äthylzellulosefraktionen" ist eine Reihe von Diffusionsmessungen an denselben Substanzen gemacht worden, um festzustellen, wie die Diffusionskonstanten sich mit den von den genannten Autoren bestimmten Molekulargewichten ändern und inwieweit die Zellulose dem Fick'schen Gesetz für freie Diffusion gehorcht.

Diffusionsmessungen an Zellulosederivaten liegen bereits vor. So haben Herzog und Krüger[1]) mittels des Apparates von Scheffer[2]), der später von Oholm verbessert wurde, und bei dem die Konzentrationsbestimmung auf analytischem Wege erfolgt, Zellulose in Kupferamminlösungen untersucht. Dabei wurde Konstanz der Diffusionsgeschwindigkeit in allen Schichten gefunden, ein Verhalten, das im allgemeinen auf Monodispersität hinweist.

Handelt es sich um die Frage der Dispersität resp. Einheitlichkeit von hochmolekularen Verbindungen, so ist dem eben erwähnten Verfahren die optische Methode von Lamm[3]) vorzuziehen. Die analytische Bestimmung der Konzentration in einer Diffusionsschicht ist zeit-

[1]) R. O. Herzog und D. Krüger, J. physic. Chem. **33**, 179 (1929).

[2]) J. D. R. Scheffer, Z. physik. Chem. **2**, 390 (1888).

[3]) O. Lamm, Z. physik. Chem. **138**, 313 (1928); **143**, 177 (1929); Dissertation (Upsala 1937) (= Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 10, Nr. 6).

raubend; eine solche Diffusionsmessung kann mehrere Wochen in Anspruch nehmen. Versuchsfehler, wie Konvektionsströmungen oder mißlungene Überschichtung, machen sich bei dem analytischen Verfahren meist nicht bemerklich. Dagegen reichen bei Lamm's Anordnung zwei bis drei Tage zur Bestimmung einer zuverlässigen Diffusionskonstante aus. Aus ihr ergibt sich auch, im Gegensatz zu der älteren Arbeitsweise, ein Gesamtbild des Diffusionsvorganges, und Konvektion oder mißglückte Überschichtung tritt deutlich zutage.

Aus dem Sedimentationsverlaufe in der Ultrazentrifuge ist die Diffusionskonstante von Kupferaminolösungen durch Stamm[4]) abgeleitet worden. Dieses Verfahren leidet unter Störung durch verschiedene Faktoren, besonders zu kurze Versuchsdauer, und wird zur Ermittelung der Diffusionsgeschwindigkeit im allgemeinen nicht mehr benutzt.

Die Diffusionsmethode von Lamm.

Tritt ein Lichtstrahl durch ein Medium von veränderlichem Brechnungsindex, so wird er in der Richtung gegen die Schicht mit größerem Brechungsindex abgebeugt. Dieses Prinzip hat Wiener[5]) der von ihm ausgearbeiteten Methode für Bestimmung von Diffusionskonstanten zugrunde gelegt. Er beobachtete eine um 45° gegen die Vertikalrichtung geneigte Linie durch eine Diffusionsschicht hindurch. Aus der Abweichung von der normalen Bildlage ohne Diffusionsschicht, die das ausgemessene deformierte Bild der Linie zeigt, läßt sich die Diffusionskonstante berechnen. Lamm ersetzte die Linie durch eine feine gleichmäßige Skala mit horizontalen Strichen hinter der Diffusionsschicht (Fig. 1). Das deformierte Bild der Skala registrierte er photographisch und maß die Strichlagen in einem Mikrokomparator auf 1 μ genau aus. Die Abweichungen der Striche von ihren Normallagen gaben ein Maß für den

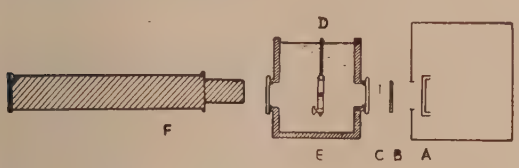


Fig. 1. Diffusionsapparat. A ist eine Lichtquelle, B ein Lichtfilter, C die Skala, E der Thermostat, D die Diffusionszelle und F die Kamera. Abstand von A bis Kameraobjektiv ungefähr 1,5 Meter.

Gradienten des Brechungsindex an der Stelle der abgebeugten Linie. Die Skalenstrichverschiebung ist durch folgende Gleichung gegeben

$$Z = G\,a\,b\,\frac{dn}{dx},$$

wo G die photographische Vergrößerung, a die Dicke der Diffusionsschicht, b der optische Abstand der Skala von der Mitte der Diffusionsschicht und $\frac{dn}{dx}$ das Gefälle des Brechungsindex ist.

Werden die Skalenstrichverschiebungen gegen die Skalenstriche selbst abgetragen, so bekommt man eine Frequenzkurve, deren Gleichung schon von Wiener abgeleitet worden ist.

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_0}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Hier ist D die Diffusionskonstante, x der Abstand von der ursprünglichen Grenzfläche, t die Zeit des Diffusionsvorganges, n_1—n_0 der Unterschied der Brechungsindizes von Lösung und Lösungsmittel.

Die Gleichungen, mittels deren die Diffusionskurven durchgerechnet werden können, hat Lamm[6]) angegeben. Da die Zellulose bekanntlich als polydispers anzunehmen ist, erscheint es zweckmäßig, eine mittlere Diffusionskonstante anzugeben. Mittlere Diffusionskonstanten werden dabei nach der in der Statistik verwendeten Momentenmethode von Pearson[7]) berechnet.

Diese Methode und die Ableitung der Diffusionskonstante aus ihr lassen sich kurz wie folgt beschreiben.

Die Basislinie der Frequenzkurve (s. Fig. 2) wird in 20 bis 30 gleiche Teile zerlegt. Die Ordinaten bei den Intervallen 1, 2, 3, 4 ... seien y_1, y_2, y_3, y_4 .... Ist das n-te Moment der Fläche um die Achse

$$1^n y_1 + 2^n y_2 + 3^n y_3 + 4^n y_4 \ldots,$$

so gilt

$$\mu'_n = \frac{1^n y_1 + 2^n y_2 + 3^n y_3 + 4^n y_4 + \ldots}{A},$$

wo A die Kurvenfläche bedeutet. Daraus erhält man μ'_1 und μ'_2, die weiterhin die Dispersion σ der Frequenzkurve liefern:

$$\sigma = \sqrt{\mu'_2 - (\mu'_1)^2}.$$

[4]) A. J. Stamm, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3047 (1930).

[5]) O. Wiener, Ann. Physik **49**, 139 (1893).

[6]) O. Lamm und A. Polson, Biochem. J. **30**, 528 (1936); O. Lamm, loc. cit. (1937).

[7]) K. Pearson, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. **185**, 71 (1894).

Für die Berechnung der Diffusionskonstante verwenden wir die Gleichung

$$D = \frac{\sigma^2}{2t} K,$$

wo K eine Apparaturkonstante ist. In der resultierenden Gesamtformel

$$D = \frac{\sigma^2}{2t} \left(\frac{l-b}{Gl}\right)^2$$

bedeutet G die photographische Vergrößerung, l den optischen Abstand zwischen Skala und Objektiv, b den zwischen Skala und Zellmitte.

Die berechnete Diffusionskonstante berücksichtigt alle Einzelbestandteile des Versuchsmaterials. Sie stellt sich in folgender Weise als ein Mittelwert dar

$$D = D_1 z_1 + D_2 z_2 + D_3 z_3 + \ldots,$$

wo

$$z_1 + z_2 + z_3 + \ldots\ldots = 1$$

und D_1, $D_2 \ldots$ die Diffusionskonstanten der verschiedenen Komponenten sind.

Mittels der von Pearson (loc. cit.) aufgestellten Tabellen für den Zusammenhang zwischen $\sigma_1 A$ und y werden die experimentellen Kurven auf Normalkoordinaten reduziert, was durch etwaige Uneinheitlichkeiten verursachte Abweichungen der Kurvenform von der idealen Verteilungskurve zur Erscheinung bringt. Die in Fig. 2 erkennbaren Abweichungen sind typisch für uneinheitliche Lösungen.

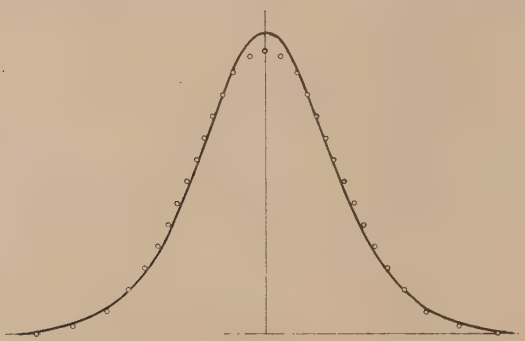


Fig. 2. Diffusionsgradientkurve. Unfraktioniertes Serumglobulin. Die experimentelle Kurve ist voll ausgezogen. Die Punkte entsprechen einer idealen Gauss'schen Verteilung mit derselben Flächengröße und Dispersion.

Die ausgezogene Kurve ist experimentell gefunden. Die Punkte entsprechen einer normalen Verteilungskurve von gleichem Flächeninhalt und gleicher Dispersion wie die experimentelle Kurve. Die Kurve liegt in der Nähe der Achse höher als die Normalpunkte. Bei uneinheitlicher Diffusion ist die Kurve übernormal. Die Meßgenauigkeit gestattet noch bedeutend kleinere Abweichungen als Uneinheitlichkeit zu erkennen, als sie die Fig. 2 zeigt.

Die Diffusionszellen.

Die Diffusionsmessungen sind mit zwei verschiedenen Zellen ausgeführt worden. Bei den wässerigen Lösungen von methylierter Zellulose kam der in Fig. 3 gezeichnete mit Glasfenster und Trennungsschliff versehene Apparat aus rostfreiem Stahl zur Verwendung. Eine eingehende Beschreibung der Diffusionszelle findet man in der Veröffentlichung von Lamm (loc. cit. 1937).

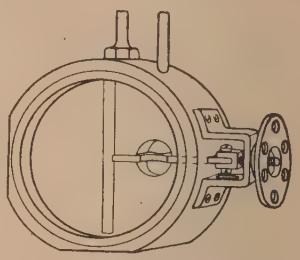


Fig. 3. Diffusionszelle mit Schieber, Hohlraum für Abdichtungsflüssigkeit und Schraubvorrichtung. (Lamm, loc. cit.)

Da diese Zelle nicht für organische Lösungsmittel gekittet war, wurden die Messungen an in Azeton gelösten Azetylzellulosefraktionen mittels des in Fig. 4 gezeichneten Apparates vorgenommen. Er besteht aus optisch reinem und homogenem Glas, was besonders für den Teil (a) unerläßlich ist. Ein Kapillarröhrchen (b) trennt den Teil (a) von (d), wo sich die Untersuchungslösung befindet. Alle Schliffe waren sorgfältig mit Wachs gedichtet, die 2 Hähne mit sehr wenig Wollfett an den Teilen geschmiert, die sehr weit vom Diffusionsrohr abliegen. Die Erfahrung mit diesem Diffusionsrohr hat gezeigt, daß bei solcher Arbeitsweise keine Störungen auftreten.

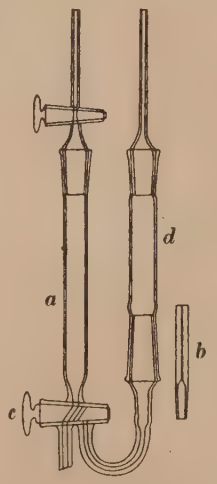


Fig. 4. Diffusionszelle mit Hahnschichtung. Die Kapillare b wird eingesetzt, um die Flüssigkeitsbewegung während der Schichtung gleichmäßig zu machen. Die Diffusion vollzieht sich im Schenkel a.

Der Teil (a) wird mit Lösungsmittel gefüllt und der Teil (d) mit Lösung. Durch eine mit Wasser betriebene Überdruckeinrichtung wird die in (d) enthaltene Lösung durch das in (d) angebrachte Kapillarröhrchen (b) getrieben, wobei sich unter dem Lösungsmittel eine scharfe Grenze ausbildet. Diese wird im Rohr so weit nach oben verschoben, daß sie gut photographiert werden kann.

Messungen.

Die Diffusionsmessungen wurden wenigstens bei zwei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt, eine von ca. 1 Proz., die andere etwa 0,5 Proz. Die Empfindlichkeit der Meßmethode nimmt mit fallender Konzentration ab, dagegen werden bei höheren Konzentrationen durch stark ausgeprägte Quellungserscheinungen (s. später) Anomalien im Diffusionsvorgange verursacht. Die zuverlässigsten Werte sind demzufolge in dem Konzentrationsgebiete 0,5 bis 1 Proz. zu gewinnen.

Da die Diffusionsgeschwindigkeit von der Zähigkeit des Mediums abhängt, reduziert man die Werte nach folgender Formel für Diffusion in Wasser bei 20° C.

$$D_w = D_s \cdot \eta_s/\eta_w. \qquad (1)$$

Hier bedeutet D_w die Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser von 20° C, D_s die beobachtete Diffusionsgeschwindigkeit und η_s/η_w das Verhältnis der Zähigkeit des verwendeten Lösungsmittels zu der von reinem Wasser bei 20°.

In den folgenden Tabellen sind Messungen an verschiedenen von Signer und Mitarbeitern dargestellten methylierten Zellulosefraktionen enthalten. Alle Versuche sind in 0,2 m NaCl bei 20° ausgeführt.

Tabelle I.

Methylzellulose (Molekulargewicht 14100 nach Signer). Lösungsmittel 0,2 m NaCl in Wasser.

Konzentration g/100 ccm	Diffusionszeit in Stunden	$D \cdot 10^7$ cm²/Sek.
0,5	17,25	4,26
	26	4,57
	41,5	4,55
	Mittel	4,38
	Nach Gleichung (1) korrigiert	4,45

Diese Fraktion zeigte in der Diffusion keine Uneinheitlichkeit. Eine auf Normalkoordinaten reduzierte Diffusionskurve ließ (s. Fig. 5) keine Abweichungen erkennen.

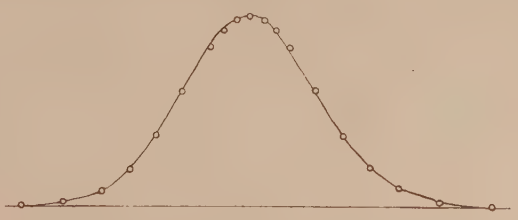


Fig. 5. Diffusionsgradientkurve. Methylzellulose M = 14100 nach Signer. Konzentration 0,5 g in 100 ccm 0,2 m NaCl-Lösung.

Tabelle II.

Methylzellulose (Molekulargewicht 24300 nach Signer). Lösungsmittel 0,2 m NaCl in Wasser.

Konzentration g/100 ccm	Diffusionszeit in Stunden	$D \cdot 10^7$ cm²/Sek.
0,5	24	3,03
	33	2,96
	47	2,99
	Mittel	3,00
	Nach Gleichung (1) korrigiert	3,05
1,0	28,25	3,14
	49,25	2,91
	72,75	3,15
	Mittel	3,07
	Nach Gleichung (1) korrigiert	3,11

An dieser Fraktion trat bei der Diffusion eine wenn auch nicht sehr starke Uneinheitlichkeit auf (s. Fig. 6). Der Quellungseffekt ist bei der Lösung 1 g/100 ccm noch nicht erkennbar; die Kurven sind noch symmetrisch wie bei der Konzentration 0,5.

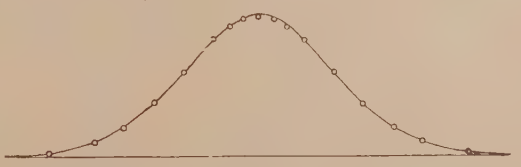


Fig. 6. Diffusionsgradientkurve. Methylzellulose M = 24300 nach Signer. Konzentration 1 g in 100 ccm 0,2 m NaCl-Lösung.

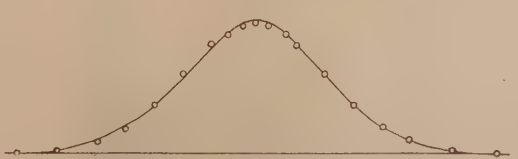


Fig. 7. Diffusionsgradientkurve. Methylzellulose M 38100 nach Signer. Konzentration 0,5 g in 100 ccm 0,2 m NaCl-Lösung.

Tabelle III.

Methylzellulose (Molekulargewicht 38100 nach Signer). Lösungsmittel 0,2 m NaCl in Wasser.

Konzentration g/100 ccm	Diffusionszeit in Stunden	$D \cdot 10^7$ cm²/Sek.
0,5	22,5	2,46
	45,5	2,44
	70,0	2,38
	Mittel	2,43
Nach Gleichung (1) korrigiert		2,47
1,0	37,75	2,44
	66,5	2,13
	87,5	2,20
	Mittel	2,26
Nach Gleichung (1) korrigiert		2,31

Die Diffusionskurve gestattet hier die Uneinheitlichkeit zu erkennen (s. Fig. 7). Der Quellungseffekt ist bei der Lösung 1 g/100 ccm merklich.

Die Methylzellulose mit dem von Staudinger zu 100,000 bestimmten Molekulargewicht zeigte in allen Konzentrationen sehr ausgeprägte Quellungseffekte. Schon bei der Konzentration 0,25 waren die Kurven so schief, daß sie eine sichere Berechnung der Diffusionskonstanten nicht zuließen (s. Fig. 8). — Es folgen nun Messungen an Azetylzellulose in Azeton bei 20°.

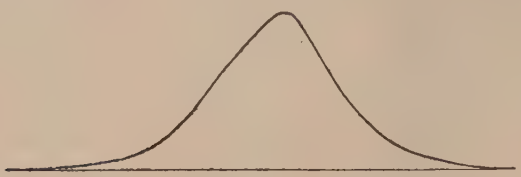


Fig. 8. Diffusionsgradientkurve. Methylzellulose M = 100000 nach Staudinger 0,25 g in 100 ccm 0,2 m NaCl-Lösung.

Tabelle IV.

Azetylzellulose (Molekulargewicht 20000 nach Staudinger). Lösungsmittel: Azeton.

Konzentration g/100 ccm	Diffusionszeit in Stunden	$D \cdot 10^7$ cm²/Sek.
0,61	17,5	10,8
	26,5	10,9
	Mittel	10,85
Nach Gleichung (1) korrigiert		3,46
1,15	15	11,0
	24	11,0
	44,25	10,8
	Mittel	10,9
Nach Gleichung (1) korrigiert		3,48

Diese Fraktion zeigte bei der Diffusion keine mit Sicherheit nachweisbare Uneinheitlichkeit (s. Fig. 9).

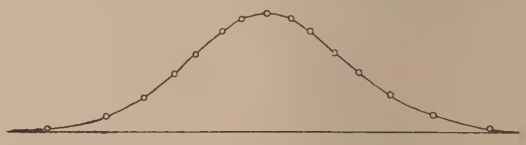


Fig. 9. Diffusionsgradientkurve. Azetylzellulose M = 20000 nach Staudinger. Konzentration 1,15 g in 100 ccm Azeton.

Tabelle V.

Azetylzellulose (Molekulargewicht 53000 nach Staudinger). Lösungsmittel: Azeton.

Konzentration g/100 ccm	Diffusionszeit in Stunden	$D \cdot 10^7$ cm²/Sek.
0,5	13	4,41
	36,75	4,50
	46,66	4,54
	Mittel	4,48
Nach Gleichung (1) korrigiert		1,43
1,46	21,25	4,30
	34,5	4,59
	58,75	4,0
	Mittel	4,30
Nach Gleichung (1) korrigiert		1,37

Diese Azetylzellulosefraktion zeigte schon in der Konzentration von 0,5 sowohl Uneinheitlichkeit wie einen kleinen Quellungseffekt; die Kurve ist nicht vollkommen symmetrisch (siehe Fig. 10). Bei der Konzentration 1,46 trat der Quellungseffekt deutlicher auf.

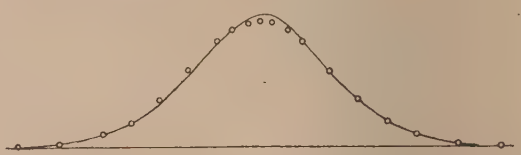


Fig. 10. Diffusionsgradientkurve. Azetylzellulose M = 53000 nach Staudinger. Konzentration 0,5 g in 100 ccm Azeton.

Tabelle VI.

Azetylzellulose (Molekulargewicht 90000 nach Staudinger). Lösungsmittel: Azeton.

Konzentration g/100 ccm	Diffusionszeit in Stunden	$D \cdot 10^7$ cm²/Sek.
0,516	24	3,39
	43	3,29
	61,75	3,19
	Mittel	3,29
Nach Gleichung (1) korrigiert		1,05

Diese Fraktion zeigte in der Konzentration 0,516 sehr geringen Quellungseffekt. Dagegen war dieser bei der Konzentration 1,15 sehr deutlich sichtbar, so daß die Diffusionskonstante nicht bestimmt werden konnte.

Die von Signer und Mitarbeitern wegen ihres abweichenden Verhaltens bezüglich der Strömungsdoppelbrechung als „optisch anomal" bezeichnete Fraktion hat sich bei der Diffusion als schon in sehr niedriger Konzentration stark gequollen erwiesen (s. Fig. 11).

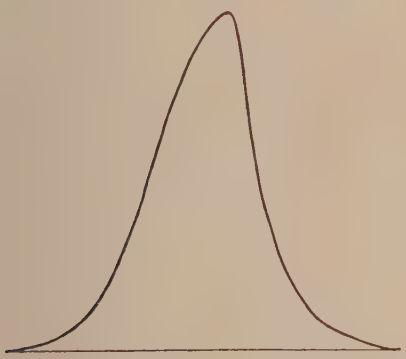


Fig. 11. Diffusionsgradientkurve der Fraktion „Optisch anomal". Konzentration 0,7 g in 100 ccm Azeton.

Der Einfluß des Quellungsdruckes auf die Diffusionsgeschwindigkeit eines gelösten Stoffes.

Der durch einen gelösten Stoff verursachte Druck, wie er bei osmotischen Messungen gefunden wird, folgt der wiederholt geprüften Gleichung von Wo. Ostwald[8]):

$$p = p_0 + p_s$$

in welcher p_0 den osmotischen und p_s den Quellungsdruck bedeuten.

p_s ist durch die Gleichung

$$p_s = a\,c^K$$

darstellbar, in der c die Konzentration des gelösten Stoffes und a sowie K konstante Größen sind. p_0 hat dieselbe Bedeutung wie in van't Hoff's bekannter Beziehung

$$p_0 = RTc.$$

[8]) Wo. Ostwald, W. Haller und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **24**, 7 (1919); **49**, 60, 74 (1929); **51**, 361 (1930); **78**, 341 (1937); **82**, 226 (1938); Zusammenfassung in Z. physik. Chem. A **159**, 375 (1932).

Die treibende Kraft der Diffusion ist das Gefälle des totalen Druckes; sie hat die Größe

$$b = -\frac{dp}{dx} = -\left(RT\frac{dc}{dx} + K\,a\,c^{K-1}\frac{dc}{dx}\right)$$

oder, pro Molekel gerechnet,

$$\frac{b}{N\,c} = F.$$

(N = Anzahl Molekeln in 1 Mol.)

Die Geschwindigkeit einer Molekel in der X-Richtung ist

$$V = \frac{F}{f} = \frac{1}{f}\,\frac{b}{N\,c},$$

wo f die Reibungskonstante einer Molekel bedeutet, also

$$V = -\frac{1}{f}\,\frac{1}{N\,c}\left(RT\frac{dc}{dx} + K\,a\,c^{K-1}\frac{dc}{dx}\right).$$

Für die durch eine Schicht von der Dicke dx und dem Querschnitt 1 cm² in der Zeiteinheit diffundierende Menge des gelösten Stoffes gilt gemäß der Definition der Diffusionskonstanten

$$D_P\frac{dc}{dx} = Vc,$$

wo c die Konzentration in der Schicht dx ist. Somit

$$D_P\frac{dc}{dx} = c\left[\frac{1}{f\,N\,c}\left(RT + K\,a\,c^{K-1}\right)\frac{dc}{dx}\right]$$

und

$$D_P = \frac{RT}{N\,f} + \frac{K\,a\,c^{K-1}}{N\,f}$$

$D_0 = \dfrac{RT}{Nf}$ ist die bekannte Gleichung der Diffusionsgeschwindigkeit für ungestörte Diffusion. Also

$$D_P = D_0 + \frac{K\,a\,c^{K-1}}{N\,f}.$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite enthält die Reibungskonstante wie in Einstein's Formel. Man kann demnach schreiben

$$D_P = D_0\left(1 + \frac{K\,a}{RT}\,c^{K-1}\right). \qquad (2)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist also in den verschiedenen Schichten des Rohres nicht konstant, sondern nimmt symbat der Konzentration zu. Die Formel steht qualitativ durchaus in Einklang mit den experimentellen Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeit der Zellulosefraktionen, wegen der Polydispersität der höchstmolekularen Zellulosefraktionen kann sie jedoch nicht quantitativ geprüft werden.

Wenn man eine ideale Diffusionskurve integriert, d. h. auf eine Konzentrationskurve umrechnet, so erlaubt folgende Gleichung eine Bestimmung der Diffusionskonstanten für jeden Punkt der Konzentrationskurve

$$c_x = \frac{c_0}{2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi_e}}\int_0^y e^{-y^2}\,dy\right). \qquad (3)$$

Darin ist $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ und c_x die Konzentration bei einem Punkt im Abstande x von der Stelle der halben Konzentration $c_0/2$. Das Integral kann aus Wahrscheinlichkeitstabellen entnommen werden.

Mit den Zahlen der Tabelle V (Konzentration 1,46, Diffusionszeit 58,75 Stunden) ist mittels der Gleichung (3) die Analyse einer nicht idealen Kurve durchgeführt worden. Das Ergebnis zeigt die Tabelle VII.

Tabelle VII.

Konzentration g/100 ccm	$D \cdot 10^7$ cm²/Sek.
0,18	3,83
0,36	3,88
0,54	3,42
0,73	3,10
0,91	3,87
1,09	4,60
1,27	4,84
1,46	5,12

Die Uneinheitlichkeit äußert sich bei dieser Berechnung in einem Minimum der Werte in der Mitte der Tabelle, entsprechend der Übernormalität in den Diffusionskurven. Der Quellungseffekt zeigt sich darin, daß die Werte bei den niedrigsten Konzentrationen kleiner sind als bei den höchsten, was der Schiefheit der Kurve entspricht.

Aus Messungen des osmotischen Druckes von Nitrozellulose nach G. v. Schultz[9]) hat der Verfasser für die Konstanten $\frac{a}{RT}$ und K der Gleichung (2) näherungsweise folgende Werte berechnet.

Tabelle VIII.

Molekulargewicht nach Schultz	K	$\frac{a}{RT}$
42500	2,26	0,30
50000	2,30	0,31
81000	2,27	0,41
92000	2,35	0,78

[9]) G. v. Schultz, Rubber Chem. Technol. **6**, 101 (1933).

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß K konstant bleibt und a mit steigendem Molekulargewicht zunimmt.

Setzen wir für die Zellulosefraktion vom Molekulargewicht 53000 nach Staudinger die Diffusionskonstante in unendlich verdünnter Lösung bei 20° C mit $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm²/Sek. an und berechnen die Diffusionskonstante für die Konzentration 1,5 unter der Voraussetzung $a/RT = 0{,}30$ und $K = 2{,}30$, so erhalten wir nach Gleichung (2) den Wert $D_p = 4{,}96 \cdot 10^{-7}$ cm²/Sek., was mit der bei dieser Konzentration beobachteten Diffusionskonstanten gut übereinstimmt.

Bei den oben mitgeteilten eigentlichen Bestimmungen der Diffusionskonstanten war der Quellungsdruck niedrig genug, um bei der Berechnung vernachlässigt werden zu dürfen.

Die Molekulargewichte der Methylzellulosefraktion, berechnet aus Sedimentation und Diffusionsgeschwindigkeit.

Nach der bekannten Methode The Svedberg's[10]) ist das Molekulargewicht eines Stoffes im ungeladenen Zustand gegeben durch

$$M_s = \frac{RTs}{D(1 - v\varrho)}, \qquad (4)$$

(s ist die Sedimentationsgeschwindigkeit, D die Diffusionskonstante, v das partielle spezifische Volumen, ϱ die Dichte des Lösungsmittels, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur).

Die Tabelle IX enthält die Molekulargewichte der Methylzellulosefraktionen.

Tabelle IX.

Molekulargewichte von Methylzellulose.

Fraktion	Proz. OCH_3	$D \cdot 10^7$ cm²/″	s	v	M_s	M_g
IVa	22,5	4,45	0,83	0,683	14200	14100
IIc	29,2	3,05	0,79	0,720	22600	24300
Ib	32,1	2,43	0,89	0,731	33000	38100

s, v, Methoxylgehalt (Proz. OCH_3) und Molekulargewichte nach der The Svedberg'schen Gleichgewichtsmethode (M_g) sind nach Messungen von Signer und Mitarbeitern zitiert. Die aus Formel (4) berechneten Molekulargewichte (M_s) stimmen gut mit denen Signer's überein.

[10]) The Svedberg, Kolloid-Z. (Erg.-Bd.) **36**, 53 (1925).

Berechnung des Achsenverhältnisses der Zellulosemolekeln aus Molekulargewicht, spezifischem Volumen und Diffusionsdaten.

Die Form der Molekeln einer Kolloiddispersion läßt sich auf Grund verschiedener Methoden ableiten. Als wichtige seien genannt: Strömungsdoppelbrechung[11]), Depolarisation des Tyndallichtes[12]) und Viskosität[13]).

The Svedberg[14]) hat gezeigt, daß die Abweichung von der sphärischen Symmetrie aus der Kombination von Molekulargewicht, Sedimentationskonstante oder Diffusionskonstante und Dichte des Teilchens im ungeladenen Zustande gefunden werden kann.

Den molaren Reibungskoeffizienten f erhält man aus der mittels der Ultrazentrifuge gefundenen Sedimentationskonstanten durch Kombinieren mit dem Molekulargewicht. Es ist

$$f = \frac{M(1 - v\varrho)}{s}.$$

Für ein kugelförmiges Teilchen hat man

$$f_0 = 6\pi\eta N \left(\frac{3Mv}{4\pi N}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Das Verhältnis f/f_0 muß gleich dem Verhältnis D_0/D sein, wobei D die Diffusionskonstante des Teilchens und D_0 die eines kugelförmigen Teilchens von gleichem Gewicht und gleicher Dichte ist. Nun ist

$$f/f_0 = D_0/D \text{ und } D_0 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

wo N Avogadro's Zahl, r den Radius des Teilchens und η die Viskosität des Lösungsmittels bedeuten. Für sphärische Teilchen muß $D/D_0 = 1$ sein. Ein kleinerer Wert als 1 gibt also ein Maß für die Abweichung des Teilchens von der Kugelform. Nach Gleichungen von Herzog, Illig und Kudar ist die Teilchenform aus D/D_0 leicht zu berechnen. Für gestreckte Ellipsoide gilt

$$D/D_0 = \frac{1}{2} \frac{\sqrt[3]{a^2/c^2}}{\sqrt{1 - a^2/c^2}} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - a^2/c^2}}{1 - \sqrt{1 - a^2/c^2}}, \quad (5)$$

wo a die kurze und c die lange Achse ist.

Für bequeme Rechnung zeichnet man eine Kurve mit der Ordinate D/D_0 und der Abszisse a/c, interpoliert auf dieser D/D_0 und erhält so das Achsenverhältnis a/c.

Die in dieser Weise für Methylzellulose gefundenen Werte stehen in der Tabelle X.

Tabelle X.

M_s	$r \cdot 10^7$ cm	$D_0 \cdot 10^7$ cm²/sec	D/D_0	a/c	$a/c \cdot M_s$
14100	1,56	13,7	0,325	0,019	267,9
22600	1,86	11,5	0,265	0,013	293,8
33000	2,12	10,1	0,241	0,0105	346,5

Wegen der Ungleichheit der spezifischen Volumina der verschiedenen Fraktionen sind die Achsenverhältnisse den Molekulargewichten nicht umgekehrt proportional (s. letzte Kolonne).

Zusammenfassung.

1. Die benutzte Anordnung zur Diffusionsmessung nach der Methode von Lamm wird beschrieben. Die Theorie der Berechnung des Versuchsresultats aus den Diffusionskurven wird erörtert.

2. Messungen der Diffusionskonstante werden ausgeführt an Methylzellulose in wässeriger Salzlösung und Azetylzellulose in Azeton. Die Präparate waren fraktioniert und jede Fraktion wurde für sich gemessen. Der Verlauf der Diffusionskurve gestattete, die Idealität des Diffusionsverlaufes zu beurteilen und eine noch vorhandene Uneinheitlichkeit sowie Quellungseffekte zu konstatieren. Für die Bestimmung der Diffusionskonstante wurden Verhältnisse ermittelt, die den idealen genügend nahe liegen.

3. Die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Konzentration bei Berücksichtigung des Quellungsdruckes wird theoretisch behandelt. Die Berechnungen zeigen Übereinstimmung mit der Durchrechnung einer nicht idealen Diffusionskurve (hochmolekulare Azetylzellulose in hoher Konzentration).

4. Die Diffusionskonstanten der Methylzellulosen werden dazu benutzt, aus verschiedenen Ultrazentrifugierungsdaten von Signer und Mitarbeitern die Molekulargewichte zu berechnen. Die aus Sedimentationskonstante und Diffusionskonstante berechneten Molekulargewichte, verglichen mit den aus dem Sedimentationsgleichgewicht abgeleiteten, zeigen eine ganz befriedigende Übereinstimmung.

[11]) G. Boehm und R. Signer, Helv. Chim. Acta **14**, 1370 (1931).

[12]) R. Gans, Ann. Physik **65**, 97 (1921); B. Lange, Z. physik. Chem. **132**, 1 (1928).

[13]) H. Staudinger, Die hochmolekularen org. Verbindungen (Berlin 1932); W. Kuhn, Z. physik. Chem. **161**, 1 und 427 (1932); A. Polson, Nature **137**, 740 (1936).

[14]) The Svedberg und B. Sjögren, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3594 (1929).

5. Es wird versucht, die Achsenverhältnisse der als Ellipsoide gedachten Moleküle der Methylzellulosen aus den gemessenen Größen zu schätzen.

* * *

Dem Institutsdirektor Herrn Professor Dr. The Svedberg spreche ich für das liebenswürdige Entgegenkommen bei diesen Untersuchungen meinen Dank aus. Herr Professor Dr. Rudolf Signer (Bern) hatte die Freundlichkeit, mir die verschiedenen Zellulosefraktionen zur Verfügung zu stellen und die Benutzung seiner Untersuchungsergebnisse zu gestatten. Herr Dozent Dr. O. Lamm war mir bei der Abfassung des Manuskriptes behilflich und hat mir wertvolle Ratschläge gegeben, wofür ich ihm auch hier herzlich danke.

Beiträge zur Kenntnis der Reife von Viskoselösungen *).

Von A. Lottermoser und F. Wultsch. (Eingegangen im Februar 1938.)

A. Theoretischer Teil.

1. Einleitung.

Die Arbeit hatte den Zweck, festzustellen, wie sich der Polymerisationsgrad der Zellulose
1. durch die Vorreife als Natronzellulose,
2. durch die Reifung in der Viskoselösung
verändert.

Dazu wurden 0,01—0,03proz. Kupferoxydammoniaklösungen der aus der Natronzellulose und der Viskose in verschiedenen Stadien der Reife bzw. Nachreife regenerierten Hydratzellulose nach der Staudinger'schen Methode auf ihre Viskosität untersucht, um den jeweiligen Polymerisationsgrad der Zellulose in diesen Lösungen zu ermitteln. Daneben wurden nach der rein technischen Methode im Kugelfall-Viskosimeter die Zähigkeitsänderungen der Viskoselösung während der Nachreife verfolgt, ohne daß selbstverständlich aus diesen Befunden irgendwelche Schlüsse auf den Zustand der Zellulose gezogen wurden.

Es erübrigt sich, angesichts der zahlreichen Veröffentlichungen Staudinger's auf dessen Anschauungen hier näher einzugehen, es wird vielmehr in dieser Hinsicht auf seine Veröffentlichungen und insbesondere auf das Werk: „Hochpolymere Verbindungen von Zellulose und Kautschuk" hingewiesen.

2. Zur Problemstellung.

Die Reaktionen, die sich im Verlauf des Viskoseprozesses am Zellulosemolekül abspielen, waren schon oft Gegenstand eingehender Untersuchungen. Cross und Bewans[1]), Ost[2]), Heuser und Schuster[3]) haben die Vorgänge präparativ untersucht, indem sie die Lösungen in den verschiedenen Stadien ihrer Veränderung mit Alkohol oder mit Essigsäure versetzten und so die Zellulose (Hydratzellulose) ausfällten. Diese Hydratzellulose wurde nach allen Richtungen hin untersucht. Heuser und Schuster[4]) lösten die Hydratzellulose wieder in Kupferoxydammoniak und bestimmten die Viskosität der 2proz. Lösung nach der Kugelfallmethode. Sie arbeiteten nicht unter Luftabschluß, haben somit einen unkontrollierbaren Abbau des Zellulosemoleküls durch den Luftsauerstoff mitgemessen. Ihre Messungen erfolgten auch im Bereich der Gellösungen, wodurch sie die Strukturviskosität mitgemessen haben. Die Meßergebnisse, also die Ausflußzeiten der Lösung, haben sie nicht gegen die Auslaufzeit des Lösungsmittels, sondern gegen die Auslaufzeit von Wasser bei 15° C verglichen.

Auch über den Einfluß von Eisen- und Kupfersalzen auf die Vor- und Nachreife von Zelluloselösungen in der Viskoseherstellung findet man in der Literatur Hinweise[5]), die jedoch durch keine eingehenden Versuche begründet sind.

Es sollen nun in dieser Arbeit mit Hilfe der viskosimetrischen Methode die Veränderungen am Zellulosemolekül im Laufe des Viskoseprozesses und die Beeinflussung der Veränderung durch die „Metallgifte" ergründet werden.

3. Herstellung der Viskose.

Technisch erfolgt die Herstellung der Viskose-Seide in folgenden Arbeitsabschnitten:

a) Herstellung und Reifen der Alkalizellulose.

---

*) Unter Benutzung der Dissertation von F. Wultsch.

[1]) Cross und Bewans, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1515 (1901).

[2]) Ost, Westhoff und Gessner, Liebigs Ann. **382**, 349 (1911).

[3]) Heuser und Schuster, Cellulosechem. **1926**, 17 und 44.

[4]) Heuser u. Schuster, Cellulosechem. **1926**, 2.

[5]) A. Zart, Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide (Berlin 1935), 243.

b) Sulfidation der Alkalizellulose.
c) Lösen des Xanthogenats und Nachreife der Viskose.
d) Verspinnen der Viskose.
e) Nachbehandlung des Fadens.

Hier interessieren die drei ersten Arbeitsstufen:

a) Herstellung der Alkalizellulose und deren Vorreife.

In der Großfabrikation werden die Zellstoffblätter ansatzweise so locker zwischen gelochte Eisenbleche in 17,5 proz. Natronlauge getaucht, daß Raum für ihre Quellung auf die dreifache Dicke bleibt. Nach einer Tauchzeit von ungefähr zwei Stunden werden die Blätter abgepreßt, so daß die Alkalizellulose das 3,2fache des ursprünglichen Zellstoffgewichtes besitzt.

So einfach nun die betrieblichen Maßnahmen bei dem Tauchprozeß sind, so schwer war die wissenschaftliche Aufklärung der hierbei vor sich gehenden chemischen Vorgänge. Eine Fülle von Arbeiten zeigt, daß über die chemische Natur der Alkalizellulose Meinungsverschiedenheiten geherrscht haben. Es gehen bei der Merzerisation zwei Vorgänge vor sich. Einmal die Quellung, ein physikalischer Prozeß, ein andermal die chemische Umsetzung zwischen der Zellulose und dem Alkali. Während einige Autoren eine chemische Umsetzung in Abrede stellten und nur an einen Adsorptionsvorgang bei der Merzerisation glaubten, konnte Vieweg[6]) durch seine Untersuchungen diese Behauptung widerlegen und nachweisen, daß es sich in erster Linie um eine chemische Umsetzung handelt. Zwar nimmt die Zellulose anfänglich mit steigender Laugenkonzentration auch eine steigende Alkalimenge auf, doch zeigt die Kurve der aufgenommenen Alkalimenge zwei Knick- und Ruhepunkte, bei welchen innerhalb bestimmter Grenzen eine Konstanz der aufgenommenen Alkalimenge unabhängig von der steigenden Laugenkonzentration herrscht. Lottermoser und Radestock[7]) haben die Beziehungen zwischen Quellung und Alkaliaufnahme untersucht und konnten hierbei auch feststellen, daß zwischen Zellulose und Alkali eine Molekularverbindung eintritt. Hess und Trogus[8]) sowie Katz und Vieweg[9]) haben die Vorgänge röntgenographisch verfolgt und verschiedene Röntgenspektren für Zellulose und der aus Alkalizellulose regenerierten Zellulose (Hydratzellulose) gefunden. Dieser Befund spricht auch für die Annahme, daß die Natronlauge in das Zellulosemolekül eintritt und mit diesem eine Verbindung eingeht. Da die regenerierte Zellulose sonst völlig gleiches Verhalten wie die ursprüngliche Zellulose aufweist und auch bei ihr die Glukose in β-glukosidischer Zellobiosebindung als Elementarbaustein gefunden wurde, kann als bewiesen gelten, daß bei der Merzerisation an der Kettenstruktur des Zellulosemoleküls keine Änderung eingetreten ist und somit auch bei der Hydratzellulose Fadenmoleküle vorliegen.

Bei der Laugenbehandlung im Tauchprozeß geht ein Teil des Zellstoffes in Lösung. Die Menge der in Lösung gehenden Zellulose hängt ab von der Vorbehandlung, d. h. von dem stattgefundenen Angriff und Abbau, dem das Zellulosemolekül im Aufschlußprozeß unterzogen wurde. Sie hängt auch ab von der Laugenstärke und der Temperatur[10]). Die bei 20° C in 17,5proz. Natronlauge nicht in Lösung gehende (resistente) Zellulose wird α-Zellulose genannt. Das Maximum der Löslichkeit liegt ungefähr bei einer Laugenkonzentration von 12 Proz.

Nach der Merzerisation wird die Alkalizellulose in einem Zerfaserer zerfasert, um dem Schwefelkohlenstoff bei der Sulfidation eine möglichst große Angriffsfläche zu bieten. Dem Zerfasern folgt die Vorreife. Die Alkalizellulose wird in verschließbare Eisenbehälter übergeführt und in diesen bei 20—25° C 48—90 Stunden aufbewahrt, je nachdem, welche Viskose-Viskosität man zu erreichen wünscht. Die Vorreife ist eine Depolymerisation, die durch die Mitwirkung des Luftsauerstoffes vor sich geht. Weltzien[11]) hat festgestellt, daß das Zellulosemolekül bei steigender Vorreifetemperatur in der gleichen Vorreifezeit einen steigenden Verbrauch an Sauerstoff aufweist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit jenem, wonach bei steigender Vorreifetemperatur eine steigende Depolymerisation der Zellulose in der gleichen Zeit eintritt, d. h. kurz, mit steigendem Verbrauch an Sauerstoff ist ein steigender Abbau des Zellulosemoleküls verbunden. Aus diesen Erkenntnissen heraus hat man zur Verkürzung der Vorreifezeit vorgeschlagen, in der Vorreife Oxydationsmittel, wie Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd oder Hyperchlorit zu verwenden, oder durch Zugabe von Oxyden oder Hydroxyden des Eisens, Nickels oder Kobalts als Katalysatoren die Oxydation und somit die De-

[6]) Vieweg, Ber. dtsch. chem. Ges. **1907**, 3876; **1908**, 3269.
[7]) Z. angew. Chem. **1927**, 1509.
[8]) Z. physik. Chem. **1931**, 381.
[9]) Z. Elektrochem. **1925**, 151.
[10]) Lottermoser und Radestock, Z. angew. Chem. **1929**, 1153.
[11]) Ber. dtsch. chem. Ges. **1927**, 2024.

polymerisation zu beschleunigen[12]). Hygen[13]) hat den Verlauf der Vorreife bei Zugabe von 1 Proz. Wasserstoffsuperoxyd zur Tauchlauge verfolgt und festgestellt, daß schon während des Tauchens und Zerfaserns eine weitgehende Depolymerisation des Zellulosemoleküls vor sich geht.

Die Zellstoffe nehmen im Verlauf der Herstellung mehr oder weniger Metallsalze auf, die aus den Leitungen und Armaturen und aus den Fabrikationswässern stammen, die nach dem Vorhergesagten von Einfluß auf den Verlauf der Viskosefabrikation sind. Es wurde das Verhalten der Alkalizellulose in der Vorreife bei Zugabe von Eisenhydroxyd und auch das Verhalten der aus diesen Alkalizellulosen hergestellten Viskoselösungen untersucht. Einem Zellstoff vom durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1190 wurde Eisenhydroxyd in steigender Menge zugegeben und unter strenger Einhaltung der Versuchsbedingungen aus diesen Zellstoffen Alkalizellulosen hergestellt. Von den Alkalizellulosen wurden

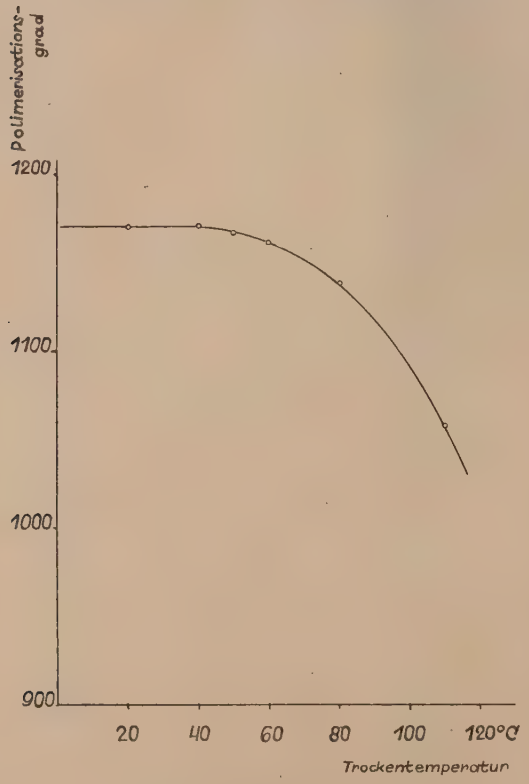


Fig. 1. Einfluß der Trockentemperatur auf den Abbau des Zellulosemoleküls.

[12]) Courtaulds Limitid, DRP. 323784 und 323785; Wilson, J. chem. Ind. **1920**, 266.
[13]) Diss. (Dresden 1936), 25.

im Laufe der Vorreife mehrmals Zelluloseproben mit n/2 Salzsäure regeneriert, bei 38° C getrocknet und der Polymerisationsgrad nach Staudinger ermittelt (siehe Seite 194). Diese Trockentemperatur wurde gewählt, weil an Hand von Versuchen, deren Ergebnisse in Fig. 1 graphisch dargestellt sind, festgestellt wurde, daß schon Trockentemperaturen von über 45° C bei einer Trockenzeit von 6 Stunden einen Abbau des Zellulosemoleküls hervorrufen.

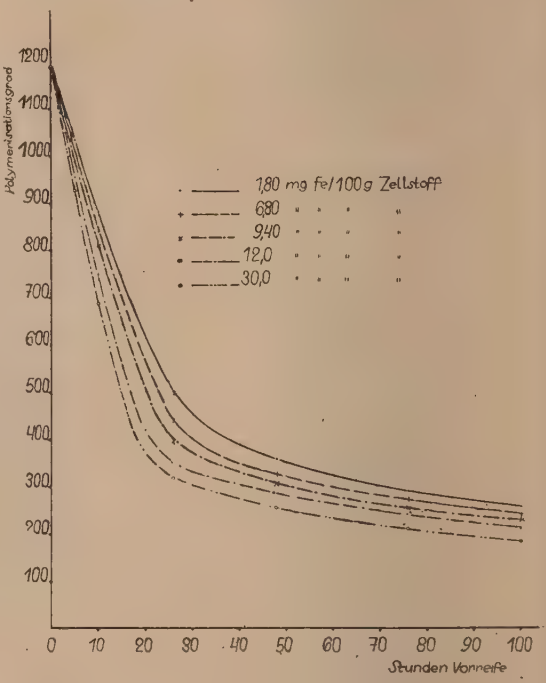


Fig. 2. Einfluß des Eisengehaltes im Zellstoff auf den Abbau in der Vorreife.

Tabelle II (zu Fig. 2).
Eisen im Zellstoff.

Vorreife Zeit in Stunden	Polymerisationsgrad bei Zellstoff mit mg Fe/100 g Zellstoff				
	1,8	6,8	9,4	12,0	30,0
0	1190	1186	1194	1188	1198
5	1037	1020	990	964	928
10	888	851	812	748	691
26	493	436	395	351	318
48	360	321	309	284	255
76	289	272	254	241	208
100	255	244	231	216	182

In Fig. 2 ist in graphischer Darstellung der Einfluß des Eisengehaltes im Zellstoff auf den Abbau des Zellulosemoleküls in der Vorreife zu sehen. Die Vorreife der Alkalizellulosen, deren Eisenhydroxydgehalt von 1,8 bis 30,0 mg Fe/100 g

abs. tr. Zellstoff (0,0018—0,030 Proz.) gesteigert wurde, erfolgte bei genau 25° C im Thermostat. Mit steigendem Eisengehalt im Zellstoff ist bei gleicher Vorreifezeit ein steigender Abbau am Zellulosemolekül festzustellen. Schon eine Erhöhung des Eisengehaltes von 0,0018 auf 0,030 Proz. führt, nach einer Vorreifezeit von 25 Stunden, zu einem Abbaugrad, der um 63 Proz. tiefer liegt. Ein Zellstoff mit 0,030 Proz. Eisengehalt gibt eine Alkalizellulose, deren Abbaugrad schon nach einer Vorreifezeit von 22 Stunden so tief liegt, wie der einer Alkalizellulose, hergestellt aus einem Zellstoff mit 0,0018 Proz. Eisen nach 50stündiger Vorreifezeit. Das heißt, diese geringe Erhöhung des Eisengehaltes hat zu einer Verkürzung der Vorreifezeit um über 50 Proz. geführt.

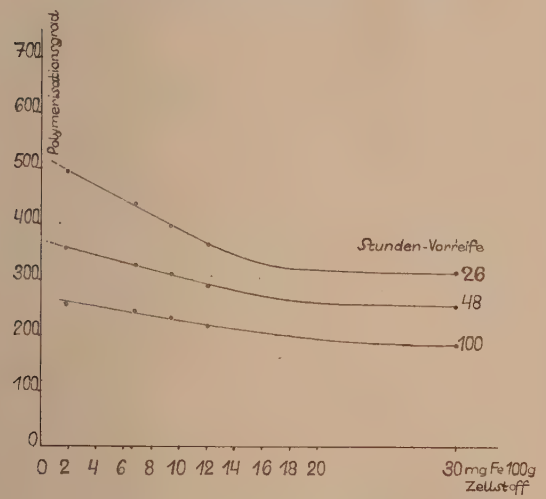


Fig. 3. Der Verlauf des Abbaues des Zellulosemoleküls als Funktion des Eisengehaltes im Zellstoff bei verschiedenen Vorreifezeiten.

Tabelle III (zu Fig. 3).

Verlauf des Abbaues des Zellulosemoleküls als Funktion des Eisengehaltes im Zellstoff bei verschiedenen Vorreifezeiten

Eisengehalt	Polymerisationsgrad		
	26 Stunden Vorreife	48 Stunden Vorreife	100 Stunden Vorreife
1,8	494	355	253
6,8	436	324	244
9,4	396	308	230
12,0	362	288	220
30,0	314	254	180

In Fig. 3 wird der Abbau als Funktion des Eisengehaltes bei verschiedenen Vorreifezeiten gezeigt. Bis zu einem bestimmten Eisengehalt, der bei diesem Zellstoff um 0,015 Proz. liegt, verläuft der Abbau proportional dem Eisengehalt, d. h. der Verlauf der Kurven im Intervall von 0,000 bis 0,015 Proz. Eisen im Zellstoff ist ein linearer. Eine Steigerung des Eisengehaltes über diese Menge hinaus führt zu einem Verlauf der Kurven, der sich asymptotisch einem konstanten Wert nähert. Von einem bestimmten Eisengehalt an wird keine Steigerung des Abbaugrades bei weiterer Zugabe von Eisen eintreten.

Da in der Praxis ein unterschiedliches Verhalten der Viskoselösungen mit steigendem Kupfergehalt des Zellstoffes beobachtet wurde, soll auch der Verlauf der Vorreife von Alkalizellulosen

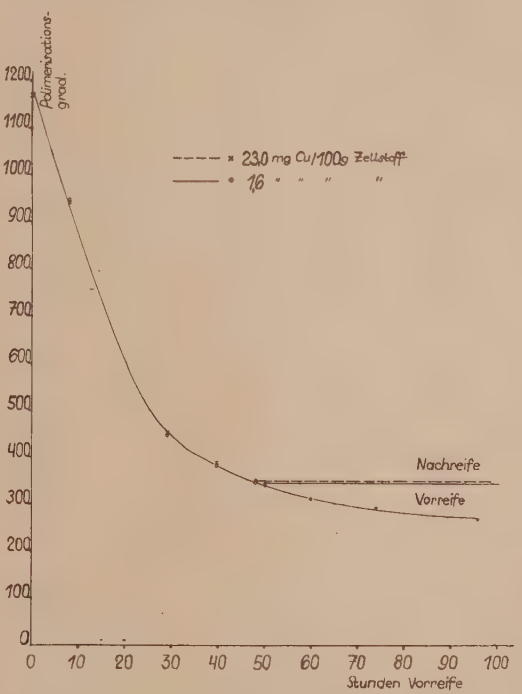


Fig. 4. Abbau des Zellulosemoleküls in der Vorreife von Zellstoffen mit verschiedenem Kupfergehalt.

Tabelle IV (zu Fig. 4).

Kupfer im Zellstoff.

Vorreife Zeit in Stunden	Polymerisationsgrad bei Zellstoff mit mg Cu/100 g Zellstoff	
	1,6	23
0	1170	1182
8	950	938
29	448	456
39,5	382	390
48	346	350
52	336	336
60	314	310
74	296	290
96	266	270

bei verschiedenem Gehalt an Kupfer geprüft werden. Das Kupfer wurde in Form von Kupfersulfatlösung mit dem Zellstoff vermischt und der Zellstoff hierauf getrocknet. Die Menge an Kupfer im Zellstoff wurde kolorimetrisch ermittelt. Fig. 4 stellt graphisch das Ergebnis dieser Untersuchungsreihe dar. Zwei Zellstoffe, mit dem Kupfergehalt von 1,6 und 23,0 mg/100 g abs. tr. Zellstoff, werden zu Alkalizellulosen verarbeitet und während der Vorreife mehrmals Proben der Alkalizellulose mit n/2 Salzsäure zu Zellulose regeneriert. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung nach Staudinger zeigten, daß der Kupfergehalt im Zellstoff ohne Einfluß auf den Verlauf der Vorreife ist.

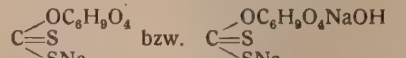
b) Sulfidation der Alkalizellulose.

Die Vorreife wird abgebrochen und die Alkalizellulose wird in Chargen in die Xanthogeniertrommel eingeführt. In dieser findet bei langsamem Drehen der Trommel, wobei der Inhalt umgewälzt und gut durchgemischt wird, die Umsetzung mit dem Schwefelkohlenstoff statt. Auch bei diesem Arbeitsgang muß die Temperatur geregelt werden. Nach ungefähr 2 Stunden ist die Umsetzung im Betrieb beendet; das noch nicht umgesetzte CS_2 wird abgesaugt und das Xanthogenat gelöst. Im Laboratorium wurde die Sulfidation unter Vakuum, also bei Luftabschluß durchgeführt. Über die Reaktionen beim Sulfidieren sowie über den Abbau des Zellulosemoleküls bei diesem Arbeitsgang wird zusammenhängend im nächsten Abschnitt berichtet.

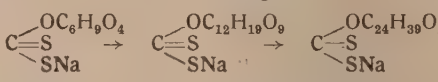
c) Lösen des Xanthogenats und Nachreife der Viskoselösung.

Die Lösung wird mit beispielsweise 7 Proz. Zellulose und 7 Proz. Natronlauge angesetzt. Das Lösen geht in einem Mischgefäß vor sich. War die Vorreife kurz oder die Viskosität des Zellstoffes hoch, so wird der Zellulosegehalt bis zu 5 Proz. in der Viskose herabgesetzt. Nach beendeter Lösung wird in der Fabrikation die Viskoselösung in einen Druckkessel übergeführt und aus diesem durch mehrere Filterpressen gedrückt. Es sei hier noch bemerkt, daß Zellstoffe mit hohem Kalk- sowie Harzgehalt eine trübe Viskoselösung geben[14]), da sich bei der chemischen Umsetzung im Viskoseprozeß schwerlösliche Salze bilden, die zum großen Teil bei der Filtration auch durch die feinen Filter hindurchgehen und die Güte der Seide ungünstig beeinflussen. Nach der Filtration bleibt die Viskoselösung in einem besonderen Raum zum Nachreifen stehen, während welcher die Lösung mit der Zeit auffallende Viskositätsänderungen zeigt.

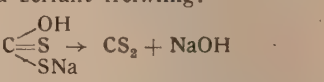
Die chemischen Vorgänge, wie sie in der Literatur im allgemeinen gedeutet werden, seien hier nur kurz gestreift[15]): In der Viskose liegt der Zelluloseester der Dithiokarbonsäure bzw. dessen Natriumsalz, das Natriumxanthogenat vor:



Beim Stehen der Viskose vollzieht sich nun ein Umwandlungsprozeß in mehrfacher Hinsicht, den man als Reifen der Viskose bezeichnet. Die Sulfokarbonatgruppe der Moleküle wird nach und nach verseift. Hierbei geht das Monozellulose-Xanthogenat in das Di- und weiter in das Tetra-Zellulose-Xanthogenat über.



Nach vollständiger Abspaltung der Sulfokarbonatgruppe wird Zellulose regeneriert und es tritt Koagulation der Lösung ein. Die bei der Hydrolyse gebildete Dithiokarbonsäure ist nicht beständig und zerfällt freiwillig:



Ost, Westhoff und Gessner[16]) und Bernhardt[17]) bestätigten im wesentlichen diese Befunde von Cross, Bewan und Beadle[18]).

Das kolloidchemische Verhalten der Viskoselösungen in der Nachreife und deren Beeinflussung durch Sauerstoff und Stickstoff wurde in der Arbeit von Lottermoser und Schwarz[19]) studiert. Sie verglichen den Verlauf der Zähigkeit der Viskoselösungen, hergestellt aus gleichem Zellstoff, die einmal im Sauerstoffstrom und ein andermal in Stickstoffatmosphäre alterten. Während Sauerstoff die Viskosität stark herabsetzte, trat im Stickstoffstrom ein schnellerer Viskositätsanstieg und eine rasche Koagulierung der Lösung in der Nachreife ein. Es soll nun hier die Veränderung und ein evtl. Abbau des Zellulosemoleküls nach der Staudinger-Methode (Seite 194—196) ge-

[14]) Zart, Herstellung und Eigenschaften der Kunstseide (Berlin 1935), 243; Hottenroth, Herstellung der Kunstseide (Leipzig 1930), 63.

[15]) Aus Heuser und Schuster, Cellulosechem. **1926**, Nr. 2/3.

[16]) Liebigs Ann. **1911**, 340.

[17]) Kunstseide **1925**, 169.

[18]) Ber. dtsch. chem. Ges. **1893**, 1090; **1901**, 2513.

[19]) Z. angew. Chem. **1930**, 16.

prüft werden. Vorerst aber müssen zur Charakterisierung der Methode zur Herstellung von Viskoselösungen (s. prakt. Teil) einige grundlegende Versuche durchgeführt werden, welche die Beeinflussung der verschiedenen Versuchsfaktoren auf den Verlauf der Nachreife und auf die Viskosität der Viskoselösung feststellen und zum Verständnis der Beeinflussung der Viskosität der Viskoselösung durch Eisen und Kupfer beitragen sollen. Hierbei wurden höher konzentrierte Lösungen viskosimetriert.

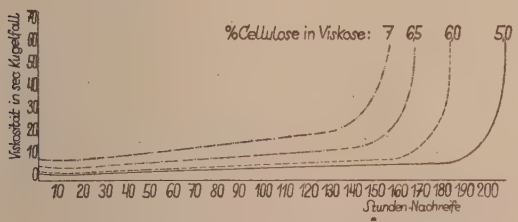


Fig. 5. Einfluß der Konzentration der Viskose auf den Verlauf der Nachreife.

Tabelle V (zu Fig. 5).

Einfluß der Zellulosekonzentration in der Viskose auf den Verlauf der Nachreife.

Nachreife Stunden	Kugelfallviskosität in Sekunden 7 Proz.	6,5 Proz.	6,0 Proz.	5,0 Proz.
0	9,6	6,4	4,2	3,0
5	9,2	5,8	3,8	2,8
12	9,0	5,6	3,6	2,8
20	9,6	6,6	3,4	2,8
34	10,8	7,0	4,6	3,4
48	12,0	7,6	5,0	4,0
62	13,5	8,8	5,8	4,6
96	15,2	10,6	6,8	5,4
118	20,2	12,4	7,6	6,2
135	22,5	13,6	8,4	6,6
155	47,6	19,8	9,0	7,0
164	—	33,0	11,0	7,2
174	—	—	18,2	7,6
185	—	—	50,6	7,8
195	—	—	—	12,4
206	—	—	—	27,4
212	—	—	—	—

Fig. 5 zeigt den Verlauf der Viskosität der Viskoselösung in der Nachreife bei Steigerung der Zellulosekonzentration, wobei aber die übrigen Versuchsbedingungen, wie Vorreifezeit von 48 Stunden, Laugenkonzentration der Tauchlage mit 17,5 Proz., Vorreifetemperatur von 25°, Schwefelkohlenstoffmenge beim Sulfidieren gleich 50 Proz. des Zellulosegewichtes und Laugenkonzentration in der Viskose mit 7 Proz., konstant gehalten wurden. Mit steigender Konzentration an Zellulose steigt die Viskosität der Lösung und die Zeit bis zur vollständigen Koagulation wird wesentlich verkürzt. Schon die Änderung der Konzentration um 0,1 Proz. wirkt sich merkbar im Ergebnis aus.

Tabelle VI (zu Fig. 6).

Einfluß der Alkalikonzentration auf den Verlauf der Nachreife.

Nachreife Stunden	Kugelfallviskosität in Sekunden 4 Proz. NaOH	5 Proz. NaOH	6 Proz. NaOH	7 Proz. NaOH
0	20,4	10,6	8,8	7,0
6	20,2	11,0	8,0	6,8
15	23,6	12,0	8,0	7,0
32	36,2	14,2	9,6	7,6
40	40,8	15,4	10,6	8,0
52	54,2	17,6	12,8	8,8
70	—	22,4	14,8	9,6
82	—	32,2	16,2	10,4
105	—	—	21,8	11,6
127	—	—	—	13,4
140	—	—	—	17,2
155	—	—	—	37,8

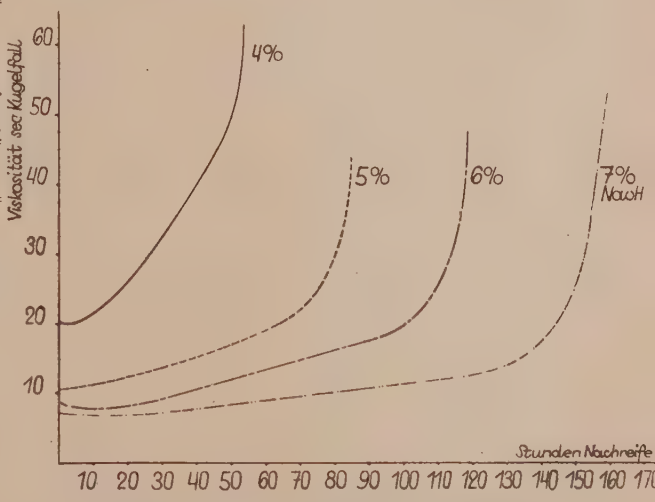


Fig. 6. Einfluß der Alkalimenge auf die Nachreife bei gleicher Konzentration der Viskose.

Fig. 6 veranschaulicht den Einfluß der Natronlaugenkonzentration in der Viskoselösung auf den Verlauf der Viskosität in der Nachreife. Die Herstellung der vier zu vergleichenden Lösungen erfolgte unter Konstanthaltung der übrigen Versuchsbedingungen. Die Unterschiede sind deutlich und zeigen, daß mit steigendem Natronlaugengehalt die Zähigkeit der Viskoselösung sinkt und dementsprechend die Zeit bis zur vollständigen Koagulation verlängert wird. Die Natronlauge wirkt dispergierend auf das gelöste Xanthogenat. Bei steigender Konzentration an Natronlauge wird die Lösung eine vollständigere.

In Fig. 7 wird der Verlauf der Viskoseviskosität in Abhängigkeit der Vorreifezeit der zur Lösung verwendeten Alkalizellulose graphisch dargestellt. Schon aus Fig. 3 und 4 geht hervor, daß die Zellulosemoleküle im Laufe der

Tabelle VII (zu Fig. 7).

Einfluß der Vorreifezeit auf den Verlauf der Nachreife.

Nachreife Stunden	Kugelfallviskosität in Sekunden 42 Stdn. Vorreife	44 Stdn. Vorreife	49 Stdn. Vorreife	51 Stdn. Vorreife
0	14,2	13,4	10,8	9,2
8	14,0	13,2	9,8	8,0
17	14,6	13,6	9,8	8,2
45	18,6	17,6	12,2	10,6
77	24,4	22,8	15,4	13,4
118	29,2	27,4	19,8	17,4
125	32,2	30,4	21,0	18,8
135	38,8	34,4	25,2	22,4
140	—	—	29,6	26,0
145	—	—	—	38,6

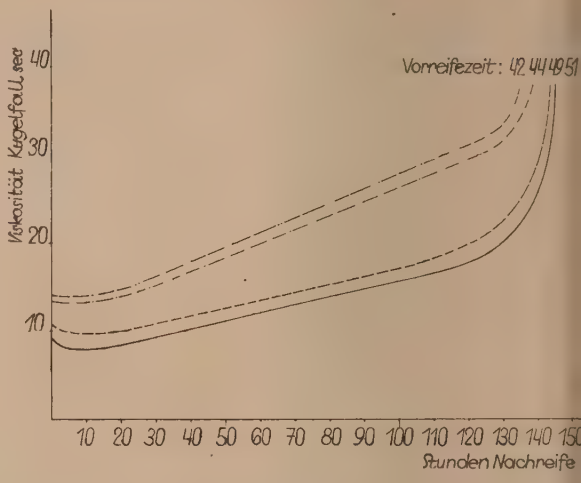


Fig. 7. Einfluß der Vorreifezeit auf den Verlauf der Nachreife.

Vorreife an Kettenlänge abnehmen. Demnach gelangen um so größere Zellulosemoleküle in Lösung, je kürzer die Vorreife gehalten wird und je länger die Fadenmoleküle der Zellulose sind, desto höher ist auch die Viskosität der Viskoselösung.

Fig. 8 gibt Aufschluß über den Einfluß der Vorreifetemperatur, bei welcher die Alkalizellulose in der Vorreife lagerte, auf den Verlauf der

Tabelle VIII (zu Fig. 8).

Einfluß der Vorreifetemperatur auf die Nachreife.

Nachreife Stunden	Kugelfallviskosität in Sekunden 20° C	25° C	30° C
0	25,0	11,0	4,6
7	23,2	10,4	3,8
15	23,0	10,2	3,0
30	25,4	11,0	4,8
52	32,4	13,8	5,4
75	40,6	14,6	6,2
115	54,2	22,4	8,2
132	60,8	25,2	9,4
140	67,2	28,6	10,2
145	—	33,6	12,0
152	—	50,0	20,8

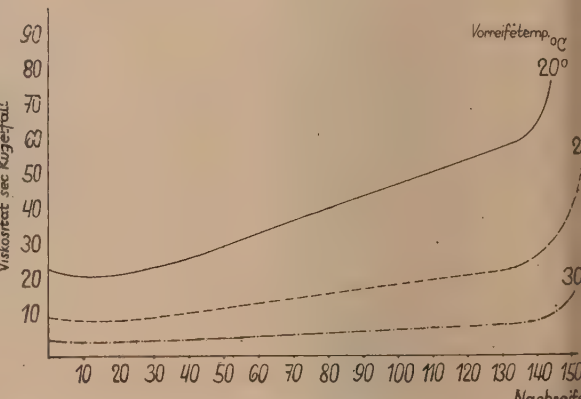


Fig. 8. Einfluß der Vorreifetemperatur auf die Nachreife.

Viskosität von Viskoselösungen. Bei steigender Temperatur in der Vorreife findet eine größere Aufnahme an Sauerstoff statt und der Abbau des Zellulosemoleküls geht stärker vor sich. Mit der geringeren Länge der Fadenmoleküle ist eine geringere Viskosität der Lösung verbunden.

Variiert man die Schwefelkohlenstoffmenge bei der Sulfidation zwischen 28 und 50 Proz.,

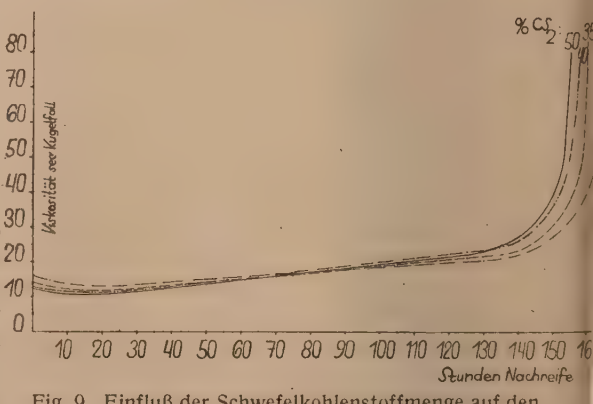


Fig. 9. Einfluß der Schwefelkohlenstoffmenge auf den Verlauf der Nachreife.

berechnet auf das Zellulosegewicht der Alkalizellulose, so zeigen sich nur geringe Unterschiede in der Viskosität der Viskoselösungen, wie aus der Darstellung der Fig. 9 hervorgeht. Da zwischen

Tabelle IX (zu Fig. 9).

Einfluß der Schwefelkohlenstoffmenge auf den Verlauf der Nachreife.

Nachreife Stunden	Kugelfallviskosität in Sekunden 28 Proz. CS_2	25 Proz. CS_2	40 Proz. CS_2	50 Proz. CS_2
0	16,0	14,2	12,8	12,4
8	14,2	12,8	11,6	11,2
17	13,2	11,8	10,8	10,6
30	13,6	12,4	12,0	11,8
52	15,0	14,4	14,4	14,0
85	18,0	17,6	17,4	17,4
110	21,2	20,4	19,6	19,2
125	23,0	22,0	21,6	21,4
140	27,2	26,4	23,4	21,8
156	—	58,0	40,2	33,4
162	—	—	—	44,8

den Ergebnissen der Viskoselösungen, welche einmal aus einem Xanthogenat mit 40 Proz. und ein andermal mit 50 Proz. Schwefelkohlenstoff angesetzt wurden, keine Unterschiede festzustellen sind, kann angenommen werden, daß zur Sulfidation eine Schwefelkohlenstoffmenge von 40 Proz. reichlich genügt.

Schon aus den Ergebnissen der Polymerisationsgrad-Messungen an Alkalizellulosen im Laufe der Vorreife, bei welchen mit steigendem Eisengehalt ein erhöhter Abbau des Zellulosemoleküls festgestellt wurde (siehe die zu Anfang der Arbeit gezeigte Fig. 2), läßt sich der Einfluß des Eisengehaltes auf die Viskosität der Viskoselösung im voraus vermuten. Alkalizellulosen aus ein und demselben Zellstoff hergestellt, aber mit verschiedenem Eisenhydroxydgehalt, wurden bei 25° C 48 Stunden vorgereift. Nach der Sulfidation dieser Alkalizellulosen wurden die Viskoselösungen angesetzt und der Verlauf der Nachreife verfolgt. In Fig. 10 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Mit steigendem Eisengehalt ist ein starkes Absinken der Viskoseviskosität zu beobachten, und damit verbunden ergibt sich eine längere Nachreifezeit bis zur vollständigen Koagulation der Lösung. Wie in der Vorreife, so ist auch bei den Viskoselösungen der Unterschied in der Viskosität proportional mit steigendem Eisengehalt bis zu einer bestimmten Eisenmenge zu beobachten. Von dieser Eisenmenge ab, welche in diesem Fall 15 mg Fe/100 g Zellstoff (0,015 Proz.) beträgt, nimmt die Viskosität bei weiterer Steigerung des Eisengehaltes nur schwach ab. Die Abnahme der

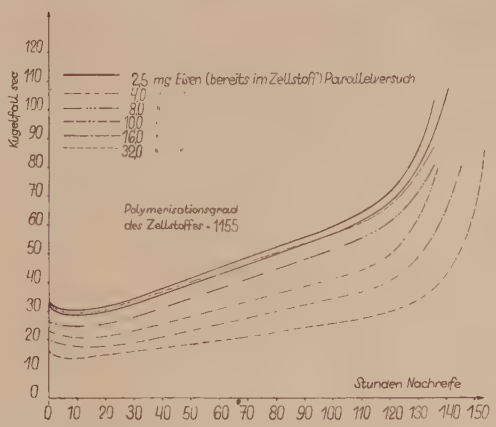


Fig. 10. Einfluß des Eisengehaltes auf den Verlauf der Viskose-Viskosität in der Nachreife.

Tabelle X (zu Fig. 10).

Verlauf der Viskoseviskosität bei verschiedenem Eisengehalt im Zellstoff.

Nachreife Zeit in Stunden	Sekunden Kugelfall bei mg Fe/100 g Zellstoff 2,5	4,0	8,0	10,0	16,0	32,0
0	33,5	33,2	26,2	23,4	20,5	16,0
5	30,8	29,8	25,4	21,8	18,6	14,2
10	30,5	29,5	25,0	20,9	18,0	13,8
20	32,0	30,6	25,8	21,4	18,0	14,8
35	36,8	35,2	28,0	24,5	20,4	16,5
62	46,0	44,2	38,5	31,6	26,0	20,0
75	50,6	48,5	43,0	34,6	28,5	22,0
100	59,8	57,0	51,8	41,5	34,5	25,0
118	74,5	65,0	58,9	47,5	39,5	29,0
126	78,2	72,6	66,5	56,4	44,0	32,0
135	100,0	85,6	80,0	62,0	55,0	37,5
146	—	—	—	—	—	53,0

Viskosität der Lösung mit steigendem Eisengehalt ist auf den stärkeren Abbau in der Vorreife durch die katalytische Wirkung des Eisenhydroxydes auf das Zellulosemolekül zurückzuführen.

Anders verhält sich die Viskosität der Viskoselösungen in Gegenwart von Kupferverbindungen. In der Vorreife konnte keine zusätzliche Einwirkung auf das Zellulosemolekül durch das Kupfer nachgewiesen werden (Fig. 4). Wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 11 hervorgeht, wird durch das Kupfer im Zellstoff eine Erhöhung der Viskosität der Viskoselösung verursacht. Diese Erscheinung kann nur auf eine verstärkte Ausflockung der Zellulose aus dem Xanthogenat in der Lösung zurückgeführt werden, was sich in einer Erhöhung der Viskosität ausdrückt. Es ist aus der Praxis bekannt, daß Kupfer im Zellstoff zu Filtrationsschwierigkeiten der aus diesen Zellstoffen hergestellten Viskoselösungen führt. Die

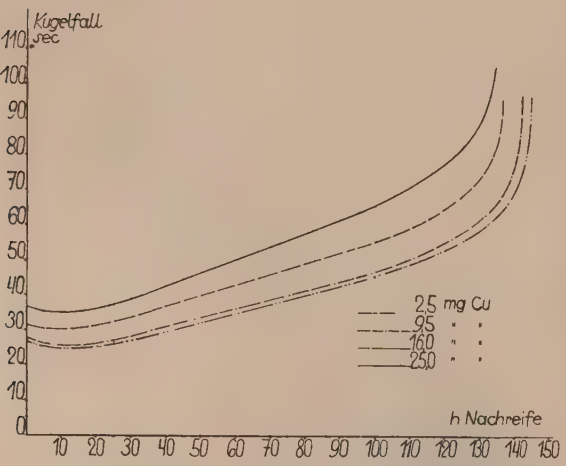


Fig. 11. Einfluß des Kupfergehaltes im Zellstoff auf den Verlauf der Viskose-Viskosität in der Nachreife.

Tabelle XI (zu Fig. 11).

Verhalten der Viskose bei verschiedenem Kupfergehalt im Zellstoff.

Nachreife	Sekunden Kugelfall bei mg Kupfer/100 g Zellstoff			
Stunden	2,5	6,5	16,0	25
0	26,6	27,8	31,2	36,9
5	25,1	26,0	30,2	35,4
10	24,4	25,6	30,4	35,4
20	25,2	26,2	31,2	36,2
40	28,4	30,8	36,8	42,6
53	32,7	34,4	40,6	47,4
67	36,7	37,4	44,8	52,6
75	38,6	39,8	47,4	55,8
90	42,5	44,0	52,2	61,6
112	49,8	51,2	60,0	72,2
119	52,4	54,4	64,8	77,0
125	55,5	57,8	68,4	82,2
130	58,2	61,8	73,3	89,4
140	69,6	77,0	—	—
145	—	—	—	—

Erhöhung des Filtrationswiderstandes ergibt sich aus der Erhöhung der Viskosität durch das Kupfer.

4. Das Zellulosemolekül in der Nachreife.

Vereinzelt findet man in der Literatur Hinweise[20]), die einen Abbau des Zellulosemoleküls im Verlauf der Nachreife in Betracht ziehen.

Mit Hilfe der Staudinger'schen Methode soll ein evtl. Abbau des Zellulosemoleküls in der Nachreife durch Polymerisationsgradbestimmungen überprüft werden. Aus Viskoselösungen von 7 Proz. Zellulose und 7 Proz. Alkali wurden im Laufe der Nachreife mit n/2 Salzsäure Ausfällungen vorgenommen. Die ausgefällte Hydratzellulose wurde mit Schwefelammon nachgewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Bei 38° C blieb die Probe 12 Stunden im Trockenschrank liegen. Unterläßt man die Auswaschung mit Schwefelammon, so verbleibt kolloider Schwefel im Ausfällungsprodukt, welcher die Ergebnisse der Viskositätsmessung beeinflußt. Ein Nachwaschen der Hydratzellulose erwies sich als notwendig, da bei Unterlassung dieser Nachwaschung infolge des Quellungswassers die Zellulose nach der Trocknung sehr hart wird und in Kupferoxydammoniak nicht mehr in Lösung geht. Die Bestimmungen des Polymerisationsgrades der Hydratzellulosen, ausgefällt in den verschiedenen Zeiten der Nachreife, ergab für alle Proben die gleiche Kettenlänge der Fadenmoleküle (Fig. 12). Demnach erleidet das Zellulosemolekül in der Nachreife keinen weiteren Abbau. Dies ist auch nicht der Fall, wenn durch die Viskose unter heftigem Rühren der Lösung im Verlauf der Nachreife Luft durchgeleitet wird. Gegenüber der Alkalizellulose mit der geringen Dichte und der großen Oberfläche, welche dem Sauerstoff auf das Zellulosemolekül große Angriffsflächen bietet, kann der Angriff des Sauer-

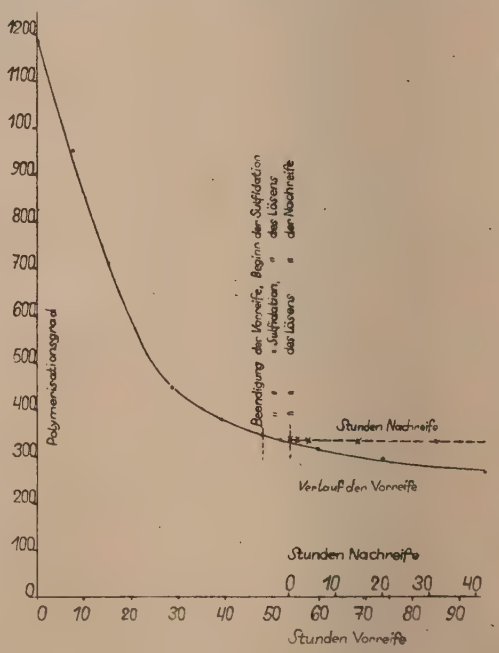


Fig. 12. Der Abbau des Zellulosemoleküls im Verlauf der Vor- und Nachreife.
○ = normale Vor- und Nachreife
× = Nachreife bei Durchleiten von Luft

[20]) Heuser und Schuster, Cellulosechem. **1926**, 44; Rassow und Wadewitz, J.pr. **1923**, 321.

Tabelle XII (zu Fig. 12).
Verhalten des Zellulosemoleküls während der Nachreife bei Durchleiten von Luft (in 0,016—0,05proz. Lösung).

Nachreife Stunden	Polymerisationsgrad Viskose ohne Luft	Viskose mit Luft
0	328	328
2	332	326
4	325	330
8	325	330
18	336	323
32	337	333

stoffes auf das Zellulosemolekül in der dichten Viskoselösung bei der weitaus geringeren Alkalikonzentration gar nicht stattfinden. Die Sulfidierung der Alkalizellulose wurde im Vakuum vorgenommen, weshalb das Zellulosemolekül keinen stärkeren Abbau erleidet, als dies der Fall bei einer weiteren Vorreife wäre. Das heißt, das Zellulosemolekül hat nach der Sulfidation den gleichen Polymerisationsgrad wie ein Zellulosemolekül, das die Vorreife, um die Sulfidierungszeit verlängert, durchmacht. Heuser und Schuster[21]) fanden im Sulfidationsprozeß einen stärkeren Abbau des Zellulosemoleküls. Sie sulfidierten in Gegenwart von Luft. Zart[22]) spricht hierüber folgende Vermutung aus, die durch diese Arbeit ihre Bestätigung fand: „Es mag angemerkt werden, daß bei Ausschaltung der Luft beim Xanthogenieren und Lösen im Knetapparat die Oxydationen vermieden werden und der Reifungsvorgang etwas anders verläuft."

Westhof und später Rassow und Wadewitz führten das Absinken der Viskoseviskosität in den ersten Tagen der Nachreife auf die fortgesetzte Einwirkung der Natronlauge auf die Zellulose zurück. Auch diese Ansicht ist nun durch die Molekulargewichtsbestimmung der ausgefällten Hydratzellulose widerlegt. Heuser[23]) erklärt das vorerwähnte Absinken der Viskosität mit einer gewissen Trägheit, mit der das Xanthogenat in Lösung dispergiert. Wenn auch für das Auge bald eine homogene Lösung entsteht, so ist damit vermutlich das Ende des Lösungsvorgangs noch nicht erreicht, denn die größeren Teilchen setzen sich in kleinere um, was in einem Absinken der Viskosität zum Ausdruck kommt.

Die Ergebnisse der Polymerisationsgradbestimmung von Hydratzellulosen, welche aus Viskosen verschiedenen Eisengehaltes im Laufe der Nachreife mehrmals ausgefällt wurden, zeigen, daß in der Nachreife kein Abbau des Zellulosemoleküls durch eine evtl. katalytische Wirkung des Eisenhydroxydes hervorgerufen wird (Fig. 13). Die Unterschiede bei verschiedenem Eisengehalt sind nur auf den stärkeren Abbau, hervorgerufen durch das Eisenhydroxyd in der gleichen Vorreifezeit, zurückzuführen (vgl. hierzu Fig. 2).

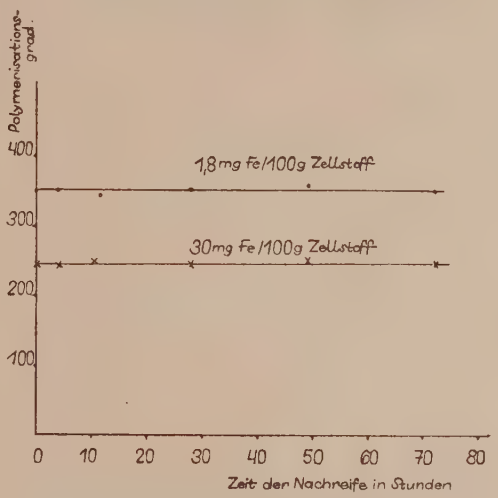


Fig. 13. Das Verhalten des Zellulosemoleküls im Verlaufe der Nachreife bei verschiedenem Eisengehalt im Zellstoff.
Vorreife konst. = 48 Stunden bei 25° C

Tabelle XIII. (zu Fig. 13)
Eisen im Zellstoff.

Nachreife Stunden	Hydratzellulose in Kupferoxydammoniak gelöst und Polymerisationsgrad bestimmt 1,2 mg	30,0 mg
0	352	248
4	358	248
12	348	256
28	356	246
49	360	254
72	350	248

Der Kupfergehalt des Zellstoffes bleibt auf das Zellulosemolekül in der Nachreife ohne Einfluß (Fig. 14). Der geringe Unterschied im Polymerisationsgrad der Zellulosemoleküle, welche aus den Hydratzellulosen der Viskosen verschiedenen Kupfergehaltes stammen, ist mit einer etwas längeren Vorreifezeit der Alkalizellulose, die aus dem Zellstoff mit dem geringeren Kupfergehalt hergestellt wurde, zu erklären.

Zuletzt sei noch bemerkt, daß Eisen und Kupfer im Zellstoff beim Sulfidieren der Alkalizellulose Sulfide bilden, die der Viskoselösung

[21]) Cellulosechem. **1926**, 43.
[22]) A. Zart, Herstellung und Eigenschaften der Kunststoffe (Berlin 1935), 259.
[23]) Cellulosechem. **1926**, 45.

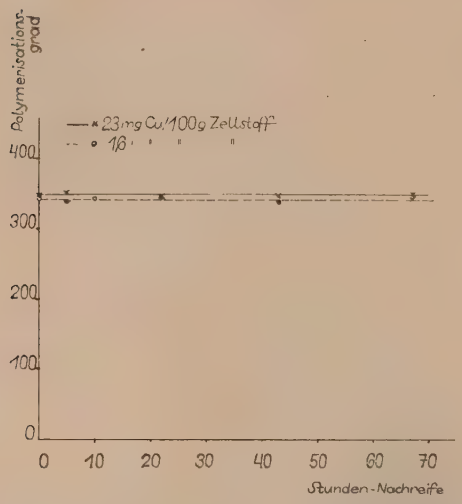


Fig. 14. Verhalten des Zellulosemoleküls in der Nachreife bei verschiedenem Kupfergehalt des Zellstoffes. Vorreifezeit = 48 St. = konst.

Tabelle XIV (zu Fig. 14).
Kupfer im Zellstoff.

Nachreife	rel. Polymerisationsgrad bei mg Cu/100 g Zellstoff	
Stunden	1,6 mg	23 mg
0	340	346
5	336	354
10	344	347
22	348	343
43	337	352
67	349	346

eine Dunkelfärbung und der hieraus hergestellten Seide eine gelbstichige Tönung verleihen.

B. Praktischer Teil.

1. Herstellung der Viskoselösung.

a) Vorbereitung des Zellstoffes.

Der Zellstoff wird im lufttrockenen Zustand in fingernagelgroße Schnitzel gezupft. Eine Trocknung bei erhöhter Temperatur darf nicht stattfinden, da Versuche ergeben haben, daß selbst eine Trocknung bei nur 50° C eine Änderung des Quellungszustandes sowie eine Änderung der Viskositätswerte hervorruft. Ebenso darf auch kein feuchter Zellstoff der Merzerisation zugeführt werden, da durch das Stoffwasser eine Verdünnung der Natronlauge eintritt und entsprechend der „Lösungskurve von Zellstoff bei verschiedenen Konzentrationen der Natronlauge" eine Verschiebung in der Lösung des Zellstoffes stattfindet. Eine Trocknung bei erhöhter Temperatur führt zur Verhornung der Fasern, welche den ungelösten Anteil in der Viskoselösung ausmachen.

b) Merzerisation (1. Arbeitstag):

In einer Steilbrustflasche wird soviel lufttrockner Zellstoff mit bekanntem Feuchtigkeitsgehalt eingewogen, als 150 g abs. tr. Zellstoff entspricht. Dann werden 3000 ccm eisenfreie, 17,5 proz. Natronlauge von 25° C eingegossen und der Stoffbrei in einer Schüttelmaschine während 30 Min. aufgeschlagen. Es ist darauf zu achten, daß bei diesem Arbeitsgang eine homogene Durcharbeitung der Masse eintritt, da hiervon die Erzielung reproduzierbarer Werte abhängig ist. Auch ist auf genaueste Einstellung der Konzentration der Natronlauge zu achten.

c) Zentrifugierung.

Nach beendetem Schütteln wird der Alkalizellulosebrei in einer Zentrifuge abgeschleudert. Die Zentrifugierung gibt ein gleichmäßigeres Produkt, als sich dies beim Pressen erreichen läßt. Die Zentrifuge ist gummiert, um das Eintreten von Eisen in das Schleudergut zu vermeiden. Vor dem Abschleudern wird zur Vermeidung von Verlusten ein Nesseltuch eingelegt. Zunächst wird während zwei Minuten bei einer Tourenzahl von 3000 Umdrehungen/Minute abgeschleudert. Da hierdurch der notwendige Trockengehalt noch nicht erreicht wird, erfolgt eine weitere Zentrifugierung von 2 Minuten bei einer Bleigurteinlage. Das abgeschleuderte Gut soll das 3,2fache Gewicht der verwendeten Zellstofftrockensubstanz ausmachen.

d) Zerfaserung.

Zum Zerfasern der Alkalizellulose wird eine von der Firma Werner & Pfleiderer gebaute Laboratoriums-Knet- und Mischmaschine verwendet, die nachträglich vernickelt und verchromt wurde, um eine Verunreinigung der Alkalizellulose durch Eisen zu vermeiden. Der Boden des Zerfaserers ist doppelwandig und wird vom Kühlwasser durchspült. Die Temperatur von 25° C kann durch Regulierung der Wassermenge leicht eingehalten werden. Die Alkalizellulose wird genau 30 Minuten zerfasert. Das Litergewicht der gekrümelten Alkalizellulose beträgt nach dieser Zeit 210 g.

e) Vorreife.

Nach der Zerfaserung gelangt die Alkalizellulose in die Vorreife, welche 48 Stunden, vom Beginn des Tauchprozesses ab gerechnet, dauert.

Die Alkalizellulose lagert bei konstant 25° C im Thermostaten, und zwar wird die Alkalizellulose in Steilbrustflaschen mit Glasschliff von 1000 bis 1250 ccm Inhalt locker eingebracht und der Glasstopfen sorgfältig verschlossen (Rest des ersten Arbeitstages und ganzer zweiter Arbeitstag).

f) Analyse der Alkalizellulose.

Vor Beginn der Vorreife wird eine Probe der Alkalizellulose auf Zellulose- und Gesamtalkalianteil analysiert. Hierzu werden folgende Analysenmethoden angewandt: 2,000 g Alkalizellulose werden in ein Schiffchen schnell eingewogen, um ein Eintrocknen der Masse zu vermeiden. Die eingewogene Menge wird in einem Becherglas mit 150 ccm dest. Wasser verdünnt und mittels eines Glasstabes tüchtig umgerührt. Hierauf werden 17 ccm n/2 Salzsäure zugesetzt und nochmals gut umgerührt. Dann wird auf der Glasfritte filtriert und das Filtrat nochmals zurückgegossen. Im Filtrat wird der Überschuß an Salzsäure mit n/2 Natronlauge zurücktitriert. Der Rückstand auf der Glasfritte wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

g) Sulfidierung (3. Arbeitstag):

Nach Ablauf der Vorreifezeit werden 200 g Alkalizellulose abgewogen und in einer Steilbrustflasche sulfidiert. Der Glasstopfen der Steilbrustflasche wird mit einem Gummistopfen vertauscht und die Steilbrustflasche mittels eines Hahnstückes mit einem Erlenmeyerkolben verbunden. Bevor der Erlenmeyerkolben aufgesetzt wird, wird evakuiert, dann der Hahn verschlossen und erst nach Einsetzen dieser Flaschenverbindung in die Rollmaschine wird durch Öffnen des Hahnes die Verbindung zwischen der Steilbrustflasche und dem Erlenmeyerkolben hergestellt. Im Erlenmeyerkolben befinden sich genau 50 Proz. reinsten Schwefelkohlenstoffs, berechnet auf das angewandte Zellulosegewicht. Nach Öffnen des Hahnes verdampft der Schwefelkohlenstoff. Die Dämpfe gelangen in die Pulverflasche und setzen sich mit der Alkalizellulose um. Die Flaschenverbindung wird 10 Minuten mit 3 Umdrehungen pro Minute gedreht. Die Drehung muß langsam erfolgen und darf nicht zu lange ausgedehnt werden, da sich sonst Klumpen bilden, die zu einer ungleichmäßigen Sulfidierung der Alkalizellulose führen. Die Rollmaschine ist mit Wasser gefüllt, das durch einen Thermostaten auf 25° C konstant gehalten wird. Die Sulfidierzeit bei dieser Arbeitsweise beträgt 2—3 Stunden. Nach Beendigung des Prozesses wird die Steilbrustflasche wieder 3 Minuten evakuiert, um das Xanthogenat von überschüssigem Schwefelkohlenstoff zu befreien.

h) Lösen.

Auf Grund der Analyse der Alkalizellulose wird der Löseansatz berechnet, und zwar wird die Lösung so eingestellt, daß die fertige Viskose eine Menge von 7 Proz. Zellulose und 7 Proz. Alkali enthält. Vor Zusatz des Alkalis werden die Knoten des Xanthogenats mit einem Glasstab zerteilt und dann unter ständigem Kneten und Rühren der Masse die verdünnte Natronlauge, deren Temperatur genau 25° C betragen soll, zugesetzt. Hierbei ist es wichtig, daß die Menge der Natronlauge genauestens abgemessen wird. Nachdem die Flasche mit dem Glasstopfen wasserdicht verschlossen ist, wird der Stopfen gegen Herausfallen mittels einer Federklammer gesichert. Dann wird kurz und kräftig mit der Hand umgeschüttelt und die Flasche in die Rollmaschen eingespannt. Die Tourenzahl wird auf 36 Umdrehungen/Minute eingestellt und die Temperatur — wie immer — genau bei 25° C konstant gehalten. Die Lösedauer beträgt je nach Art des Zellstoffes 2—3 Stunden. Die Viskoselösung darf keine Knötchen mehr aufweisen.

i) Nachreife und Viskositätsmessung.

Die Viskosität wird in Glasröhren von 20 mm Durchmesser, bei 25° C, durch Bestimmen der Falldauer einer $^1/_8$zölligen Stahlkugel von 0,121 g Gewicht zwischen 2 Marken im Abstand von genau 20 cm gemessen. Es ist darauf zu achten, daß die Kugel in die Mitte des Rohres eingeworfen wird und beim Fall keinesfalls die Glaswand berühren darf. Diese Messung ist in den ersten 24 Stunden nach dem Lösen vorzunehmen und nachher jeweils zweimal am Tage zu wiederholen. Kurz vor der Koagulation, wo die Erhöhung der Viskosität rascher vor sich geht, ist die Falldauer aller 2 Stunden zu messen.

2. Ausfällung der Hydratzellulose aus der Alkalizellulose.

5 g Alkalizellulose werden in 400 ccm dest. Wasser verdünnt und 10 Minuten nach der Verdünnung, die unter Rühren mittels Glasstab vorgenommen wird, mit n/2 Salzsäure bis zum Umschlag von Methylorange als Indikator titriert. Vom Umschlag an gerechnet werden noch weitere 5 ccm n/2 Salzsäure zugegeben, gut umgerührt und 5 Minuten stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird in einer Glasfritte G 3 abgesaugt und mit 2 Liter dest. Wasser nachgewaschen. Die ausgefällte Hydratzellulose wird bei 38° C bis zu

einem Trockengehalt von ungefähr 92 Proz. getrocknet.

3. Ausfällung der Hydratzellulose aus der Viskoselösung.

40 g der 7proz. Viskoselösung werden mit dest. Wasser auf 400 ccm verdünnt und die Ausfällung mit n/2 Salzsäure vorgenommen. Als Indikator dient wieder Methylorange. Nach der Neutralisation werden weitere 5 ccm n/2 Salzsäure zugegeben. Die Ausfällung darf nur unter langsamem Zufließen und schnellem Rühren der Lösung stattfinden, da sonst die Hydratzellulose in groben Teilen ausfällt, die später schwerer in Lösung gehen. Nach $^1/_4$stündigem Stehen wird in einer Glasfritte G 3 filtriert und mit 4 Liter dest. Wasser nachgewaschen. Um den kolloiden Schwefel aus der Hydratzellulose herauszubringen, wird mit einer Schwefelammonlösung solange nachgewaschen, bis die ablaufende Waschlösung keine Gelbfärbung mehr aufweist. Nach abermaligem Waschen mit dest. Wasser wird die abgepreßte Hydratzellulose mit abs. Alkohol verrührt, um diese vom Quellungswasser zu befreien, welches beim Trocknen ein Zusammenbacken und Unlöslichkeit der Hydratzellulose in Kupferoxydammoniak verursacht. Nach Absaugen des Alkohols wird einige Male mit Äther nachgewaschen. Die Trocknung wird ebenfalls bei 38° C vorgenommen.

4. Bestimmung der Viskosität von Zellstoffen nach der Betriebsmethode in Schweizers Reagens (Fig. 15).

Diese Bestimmung soll auch besprochen werden, da sie im ersten Teil der Arbeit zu Parallelversuchen mit der Staudinger'schen Methode benutzt wurde.

a) Beschreibung der Apparatur.

Der Stickstoffstrom geht nach Austritt aus der Bombe durch eine mit Natriumhydrosulfit und zwei mit Pyrogallollösung gefüllte Waschflaschen, um noch vorhandene Reste von Sauerstoff zu entfernen, darauf zur Trocknung durch eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Der so gewaschene und getrocknete Stickstoffstrom geht dann in die Verteilerflasche F, von der eine Leitung nach der Vorratsflasche A führt und zwei zur Apparatur gehen. Der Verteilerflasche ist eine mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsflasche vorgeschaltet, die bei Übersteigen des Druckes, der durch die Quecksilberhöhe in der Flasche gegeben ist, abbläst. Die Pipette B, die mit der Vorratsflasche A durch eine Leitung verbunden ist, faßt 100 ccm. Als Viskosimeter dient ein Ausflußkapillarviskosimeter, das 50 ccm zwischen zwei Marken faßt. Das Viskosimeter ist von einem zweiten, unten mit einem Glasstopfen verschlossenen Glasrohr umgeben, das bei der Viskositätsbestimmung mit Wasser von 20° C gefüllt ist.

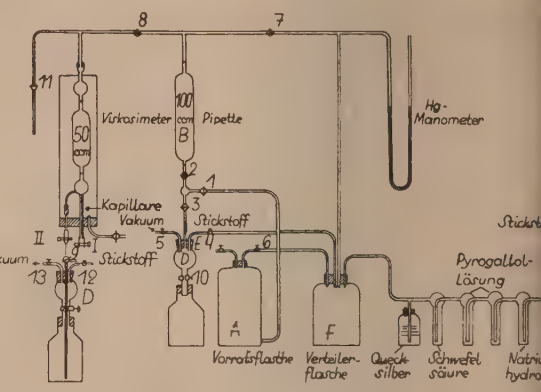


Fig. 15. Apparatur zur Viskositätsbestimmung nach der Betriebsmethode.

b) Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung.

Die Kupferoxydammoniaklösung für Viskositätsbestimmung soll im Liter 13,0 g Kupfer und 200 g Ammoniak enthalten. Man löst in 4 Erlenmeyerkolben von 5 Liter Inhalt je 135 g Kupfersulfat p. a. in ungefähr 3 Litern siedenden Wassers. Durch Zugabe von 100 ccm 13,5proz. Ammoniak zur Lösung fällt man das basische Salz. Die Ausfällung ist eine vollständige, wenn die überstehende Flüssigkeit gerade eine Spur blau ist. Man läßt den Niederschlag absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und fügt wieder unter Umschütteln neues Wasser hinzu. Dies wird so oft wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit völlig SO_4-frei ist. Das Auswaschen kann täglich 3—4mal vorgenommen werden. Die SO_4-Freiheit des Waschwassers ist dann spätestens in 8 Tagen erreicht. Hierauf wird der gesamte Niederschlag in eine braune 12 Liter-Flasche mit eingeschliffenem Stopfen gespült, in 2 kg NH_3 als stark konzentrierte NH_3-Lösung (ca. 26proz.) gelöst und auf 10 Liter gebracht. Das Ammoniak wird durch Titration mit n/1 Salzsäure, mit Methylorange als Indikator, bestimmt und die Lösung genau auf 200 g NH_3 je Liter eingestellt. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes wird folgendermaßen vorgenommen: 5 ccm Lösung werden in 65 ccm n/1 Salzsäure gegeben und der Überschuß an Salzsäure mit n/1 Natronlauge gegen Methylorange zurücktitriert. Der Kupfergehalt wird entweder elektrolytisch oder durch Jodtitration

ermittelt und auf 13 g/Liter eingestellt. Ist die Lösung fertiggestellt, so gibt man zur besseren Haltbarmachung 1 g Traubenzucker auf den Liter Lösung hinzu. Die Lösung ist vor Licht und vor allen Dingen vor Luftsauerstoff zu schützen. Die ebenfalls aus braunem Glas bestehende Vorratsflasche an der Apparatur wird mittels Stickstoffdruck aus der 12 Liter-Flasche mit Lösung gefüllt.

c) Vorbereitung des Zellstoffes zur Viskositätsbestimmung.

Liegt der Zellstoff in Blattform vor, so wird mit dest. Wasser aufgeschlagen, bis der Faserverband gelöst ist. Auf einer Glasfritte G 3 wird ein lockerer Stoffkuchen hergestellt. Dieser wird fein gezupft und bei 38° C 8—10 Stunden getrocknet. Der lufttrockene Stoff wird bei 65 Proz. Luftfeuchtigkeit im Klimaraum 8 Stunden ausgelegt, der Trockengehalt bestimmt und im Klimaraum die Einwaage von 1 g abs. tr. entsprechendem Stoff vorgenommen. Die große Hygroskopizität des Zellstoffes und die starke Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration macht die Einhaltung dieser Vorschrift nötig.

d) Füllung der Pipette B mit Kupferoxydammoniaklösung.

Zuerst sind die Hähne 1, 2 und 3 zu öffnen, dann, nach Öffnen des Reduzierventils der Stickstoffflasche, der Hahn 6 zur Vorratsflasche A, die die Kupferoxydammoniaklösung enthält. Durch den Stickstoffdruck steigt die Lösung in die Pipette B. Man läßt die Lösung bis genau zur oberen Marke aufsteigen und schließt die Hähne 1, 2 und 8, sowie die Stickstoffflasche. Die erste Füllung an jedem Tage wird abgelassen, da diese Lösung mit der in der Pipette befindlichen Luft in Berührung gewesen ist.

e) Entlüften der Reaktionsflasche C und Füllen mit Kupferoxydammoniak.

In eine braune Steilbrustflasche C von 250 ccm Inhalt wird die genau eingewogene Menge von 1 g abs. tr. Stoff quantitativ eingebracht. Die Flasche wird mit der Tulpe D mittels Gummistopfen verschlossen und der Hahn 10 geöffnet. Sodann wird die Flasche mit der Tulpe an den Stopfen E angeschlossen, die Stickstoffbombe geöffnet und durch Öffnen des Hahnes 4 Stickstoffluft auf die Flasche gegeben. Nach Schließen des Hahnes 4 wird Hahn 5 geöffnet und mit einer Vakuumpumpe die Flasche evakuiert. Dies wird 15mal wiederholt, bis die Gewähr gegeben ist, daß keine Luftreste mehr in der Flasche und der Tulpe sind. Zuletzt wird Druck auf die Flasche gegeben und die Hähne 1, 3, 2 und 7 geöffnet. Die Kupferoxydammoniaklösung fließt nun in die Flasche C. Hat die ausfließende Lösung die untere Marke erreicht, werden Hahn 2 und 3 geschlossen, ebenso Hahn 7. Hierauf wird nochmals Stickstoffdruck auf die Reaktionsflasche C gegeben, bis die Sicherheitssflasche abbläst. Dann wird der Hahn 10 an der Tulpe geschlossen und durch Öffnen des Hahnes 5 nach Abnehmen des Vakuumschlauches der Druck abgelassen. Die Tulpe wird von der Apparatur abgenommen und die Flasche in ein Wasserbad von 20° C gebracht, in dem sie unter anfänglich öfterem Umschütteln 15 Stunden verbleibt.

f) Bestimmung der Viskosität.

Hat die Flasche die vorgeschriebene Zeit im Wasserbad gestanden und ist der Lösungsvorgang beendet, wird ein Gummistopfen mit einem Dreiwegehahn 9, dessen senkrechter Schenkel so lang ist, daß er bis auf den Boden der Reaktionsflasche reicht, und den beiden Hähnen 12 und 13 auf die Tulpe gesetzt. Hahn 12 wird an die Leitung mit Hahn 11 angeschlossen und Hahn 13 an die Vakuumleitung. Hahn 11 und die Stickstoffbombe werden geöffnet und durch abwechselndes Öffnen und Schließen (10mal) der beiden Hähne 12 und 13, bei geschlossenem Dreiwegehahn 9, wird die Tulpe mit Stickstoff gefüllt. Nachdem alle Hähne und die Stickstoffbombe geschlossen sind, wird Hahn 10 geöffnet und der lange Schenkel des Dreiwegehahnes bis auf den Boden der Reaktionsflasche geschoben.

Nun wird die Flasche an die Leitung mit dem Quetschhahn II angeschlossen und Hahn 7 und 8 geöffnet, ebenso die Stickstoffbombe. Durch Öffnen des Dreiwegehahnes nach dem kurzen Schenkel und der Quetschhähne I und II wird das Viskosimetergefäß mit Stickstoff gefüllt. Hierauf werden die Hähne 7 und 8 geschlossen, ebenso Quetschhahn I, und durch Öffnen des Hahnes 12 und des Quetschhahnes II durch Stickstoffdruck die Lösung über den Dreiwegehahn 9 in das Viskosimeter gedrückt. Das Viskosimeter wird bis über die obere Marke gefüllt und hernach der Quetschhahn II geschlossen. Der Stickstoffdruck in der Reaktionsflasche C wird durch Schließen des Hahnes 12 und durch Öffnen des Hahnes 13 aufgehoben. Das das Viskosimeter umgebende Wasser wird genau auf 20° C gebracht und mit einem in $^1/_{10}$-Grade eingeteilten Thermometer gemessen. Nach 15 Minuten werden die Hähne 7, 8 und 11 geöffnet und ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat geleitet. Der Gummischlauch mit

dem Quetschhahn I wird abgenommen und die Ausflußzeit von 50 ccm Lösung zwischen den 2 Marken gemessen. Mißt man die Ausflußzeit des Lösungsmittels (Kupferoxydammoniak), so ist dann durch einfache Division der beiden Ausflußzeiten die relative Viskosität bei der bestimmten Konzentration gegeben. Relative Vergleiche geben auch die Ausflußzeiten der Lösung. Die Genauigkeit der Werte beträgt $\pm$ 3 Proz.

g) Reinigen des Viskosimeters.

Das benutzte Viskosimeter wird zuerst mit Wasser, darauf mit konzentrierter Salzsäure, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther durchspült. Sodann wird das Viskosimeter mit einer Vakuumpumpe trocken gesaugt und ist für die nächste Bestimmung gebrauchsfertig.

h) Herstellung der Pyrogallollösung.

Die Pyrogallollösung enthält auf 1 Liter 25 g Pyrogallol und 52 g Kaliumhydroxyd. Die Lösung wird alle 14 Tage frisch hergestellt. Es wird zuerst die Kalilauge und sodann die Pyrogallollösung in die Waschflasche eingegossen.

5. Bestimmung des Polymerisationsgrades von Zellulose nach Staudinger.

a) Beschreibung der Apparatur (Fig. 16).

Wie bei der Betriebsmethode muß auch hier die Viskositätsmessung unter völligem Ausschluß von Luft in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Der Stickstoff wird durch drei Wulff'sche Flaschen hindurchgeleitet, die mit Chromchlorürlösung gefüllt sind. Das Chromchlorür eignet sich besser zur Entfernung der letzten Reste von Sauerstoff, als die bisher bekannten Reagenzien. Den Wulff'schen Flaschen ist eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure nachgeschaltet. Der so gewaschene und getrocknete Gasstrom wird über eine mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsflasche in die Apparatur geleitet. Das Lösegefäß A ist ein 500 ccm Maßkolben aus braunem Glas, aus dem unter Stickstoffdruck die Lösung über ein Glasfrittefilter C in das eigentliche Viskosimeter B eingedrückt wird. Das Viskosimeter ist so gebaut, daß die Auslaufzeit von 1 ccm Lösung gemessen wird und die Kapillare des Viskosimeters ist so beschaffen, daß 1 ccm Wasser etwa 100—130 Sek. Auslaufzeit benötigt. Das Viskosimeter steht in einem Becherglas, das mit Wasser gefüllt ist und dessen Temperatur auf $^1/_{10}$ ° C genau bei 20° C gehalten wird. Das Wasser wird mittels Druckluft umgerührt und durch Zuschütten von heißem Wasser bzw. Eis-

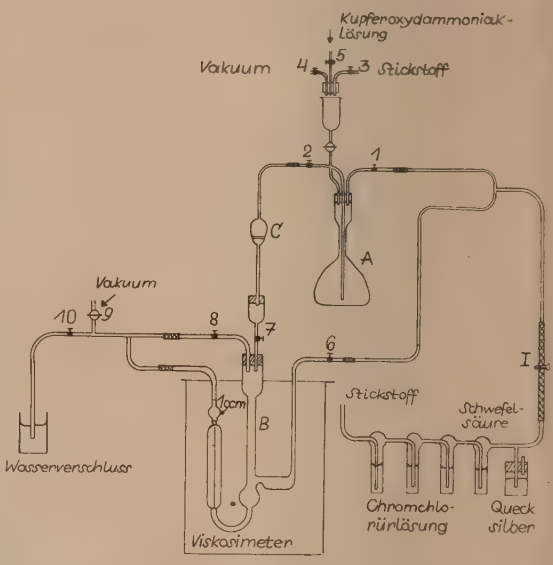


Fig. 16. Viskosimeter zur Bestimmung des Polymerisationsgrades nach Staudinger.

wasser auf 20° C reguliert. Während der Messung muß der Stickstoffdruck innerhalb des Viskosimeters gleich sein. Deshalb sind die beiden in Frage kommenden Zuleitungen miteinander verbunden und gegen die Luft durch einen Wasserverschluß abgeschlossen.

b) Herstellung der Chromchlorürlösung.

Eine Lösung von Kaliumbichromat in Salzsäure wird in einem Kolben mit Zink versetzt und unter Stickstoff vorsichtig Salzsäure zugetropft. Die Reaktion erfolgt ziemlich stürmisch, so daß Vorsicht angebracht ist. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung vollständig blau gefärbt ist. Aus dem Reaktionskolben werden die Wulff-schen Flaschen unter Luftabschluß gefüllt.

c) Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung.

Entsprechend der Vorschrift der Betriebsmethode.

d) Vorbereitung und Einwaage des Zellstoffes.

Die Zellstoffpräparate werden entweder im Hochvakuum bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was etwa 8 Tage dauert, oder sie werden 8—10 Stunden bei 38° C im Trockenschrank eingelegt und im Klimaraum bis zur Gewichtskonstanz ausgehängt. Es wird nur soviel Zellulose eingewogen, daß die spezifische Viskosität nicht den Wert von 0,2 über-

steigt. Das entspricht je nach Ausgangsviskosität des Zellstoffes einer Menge von 0,08—0,3 g Zellstoff/500 ccm Kupferoxydammoniak.

e) Füllen des Meßkolbens.

Die abgewogene Zellstoffmenge wird quantitativ in den Meßkolben eingebracht, der Gummistopfen D dicht aufgesetzt, der lange Glasschenkel mit dem Hahn 2 über die Marke hochgezogen und der Hahn des Tropftrichters geöffnet, während die Hähne 1 und 2 geschlossen werden. Nach Aufsetzen des Stopfens F mit den 3 Leitungen auf den Tropftrichter E wird durch abwechselndes Öffnen und Schließen der Hähne 3 und 4 der Meßkolben evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Das abwechselnde Evakuieren und Füllen mit Stickstoff muß so oft wiederholt werden, bis die letzten Reste des Sauerstoffes entfernt sind. Dies ist der Fall nach 15maligem Evakuieren und Füllen. Zuletzt wird durch Hahn 3 Stickstoffdruck auf den Kolben A gegeben. Hahn 2 wird geöffnet und durch Hahn 5 fließt die Kupferoxydammoniaklösung von 20° C ein. Nach Füllung bis zur Marke wird der Kolben in den Thermostaten von 20° C gestellt und 15—24 Stunden bis zur vollständigen Lösung stehen gelassen. Öfteres vorsichtiges Schütteln des Kolbens während der Lösezeit ist notwendig. Ist der Zellstoff gelöst, so wird der Kolben an das Viskosimeter angeschlossen.

f) Füllung des Viskosimeters.

Nach Öffnen des Reduzierventils an der Stickstoffbombe wird Quetschhahn I geöffnet und Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Hierbei sind die Hähne 1, 2 und 9 geschlossen und 6, 7, 8 und 10 geöffnet. Nach halbstündigem Durchleiten werden Quetschhahn I und Hahn 10 geschlossen und Hahn 9, der die Verbindung mit der Vakuumpumpe herstellt, geöffnet. Ist die Apparatur evakuiert, so wird Hahn 9 geschlossen und Quetschhahn I vorsichtig geöffnet. Dies wird 15mal wiederholt, so daß die Apparatur absolut sauerstofffrei wird. Nach Schließen des Hahnes 6 werden die Hähne 1 und 2 geöffnet und mittels Stickstoffdruck die Lösung durch das Filter in das Viskosimeter gedrückt.

g) Messung der Viskosität.

Ist das Viskosimeter gefüllt, so werden die Hähne 7 und 8 geschlossen und durch Stickstoffdruck nach Öffnen des Hahnes 6 die Lösung bis über die obere Marke hochgedrückt. Die Lösung darf abgelesen werden, wenn ihre Temperatur genau 20° C beträgt. Durch Öffnen des Hahnes 8 wird Druckausgleich in den beiden Schenkeln des Viskosimeters geschaffen, wodurch die Lösung abläuft. Gemessen wird die Zeit, welche die Lösung von 1 ccm für den Ablauf zwischen den Marken benötigt. Es wird sowohl die Auslaufzeit der Kupferoxydammoniaklösung, als auch die der Zelluloselösung gemessen.

Zusammenfassung.

1. Der Abbau des Zellulosemoleküls im Laufe der Vorreife unter Beeinflussung von Eisen als Katalysator wurde mit Hilfe der Viskosimetrie nach Staudinger studiert. Mit steigendem Eisengehalt im Zellstoff wurde ein stärkerer Abbau des Zellulosemoleküls festgestellt, und zwar ging die Beeinflussung des Abbaues bis zu einem bestimmten Eisengehalt proportional mit diesem vor sich.

2. Der Kupfergehalt im Zellstoff hat keinen Einfluß auf den Verlauf der Vorreife.

3. Zur Charakterisierung der Methode zur Herstellung von Viskoselösungen wurden Reihenversuche durchgeführt, welche die Zähigkeit ca. 7proz. Viskoselösungen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, wie Vorreifezeit, Vorreifetemperatur, Laugenkonzentration und Zellulosegehalt in der Viskose und Schwefelkohlenstoffmenge bei der Sulfidation zeigen sollten.

4. Der Verlauf der Viskosität von konzentrierteren Viskoselösungen verschiedenen Eisengehaltes zeigte entsprechend den Ergebnissen der Vorreife auch ein Absinken der Werte mit steigendem Eisengehalt. Durch verstärkten Abbau des Zellulosemoleküls infolge der katalytischen Wirkung des Eisenhydroxydes in der Vorreife gelangen Zellulosemoleküle geringerer Kettenlänge in Lösung, was sich im Absinken der Viskosität bemerkbar macht.

5. Der Kupfergehalt im Zellstoff ruft eine Erhöhung der Viskosität der Viskoselösung in konzentrierter Lösung hervor. Da das Kupfer auf den Verlauf der Vorreife ohne Einfluß ist und das Kettenmolekül in der Nachreife keine Verlängerung erfahren kann, so ist die Erhöhung der Viskoseviskosität nur auf eine Ausflockung der Zellulose aus dem gelösten Xanthogenat zurückzuführen.

6. Es wurden aus Viskoselösungen im Verlauf der Nachreife Zelluloseproben ausgefällt und die Polymerisationsgrade der Hydratzellulosen bestimmt. Es konnte keine Änderung des Poly-

merisationsgrades des Zellulosemoleküls im Verlauf der Nachreife festgestellt werden. Auch bei Durchleiten von Luft durch die Viskoselösung trat kein Abbau des Zellulosemoleküls ein. Eisen und Kupfer im Zellstoff sind ohne Einfluß auf das Zellulosemolekül in der Nachreife.

Wir sind der Leitung der Aschaffenburger Zellstoffwerke, insbesondere ihrem Chefchemiker, Herrn Direktor Dipl.-Ing. Steinschneider, und dem Laboratoriumsvorstand Herrn Dr. phil. Rudolf Schepp für ihre weitgehende Unterstützung zu besonderem Danke verpflichtet.

Untersuchungen über Alginsäure.

I. Über die Konstitution der Alginsäure.

Von Gulbrand Lunde, Eirik Heen und Emil Öy.

(Aus Hermetikkindustriens Laboratorium, Stavanger, Norwegen. — Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie.) (Eingegangen am 28. März 1938.)

Vorkommen und Bestimmung.

Die Alginsäure kommt in großen Mengen in den Braunalgen vor. Sie wurde 1883 von Stanford[1]) entdeckt und in einer Reihe von Arbeiten untersucht[2]). Die Alginsäure ist unlöslich in Wasser, sie löst sich aber in Alkali zu einer hochviskosen Lösung. Außer den Alkalisalzen bildet auch das Magnesiumsalz eine hochviskose Lösung. Auch die Aluminium- und Zinksalze lösen sich in Ammoniak unter Komplexbildung. Infolge der kolloiden Eigenschaften der Alginatlösungen finden diese ausgedehnte industrielle Anwendung, so beispielsweise in der Textilindustrie als Appreturmittel, zur Klärung von Lösungen, als Kesselsteinmittel usw.[3]).

Wegen der technischen Verwendung ist es von großer Bedeutung zu wissen, wie große Mengen in den Algen vorkommen. Ricard[4]) hat bei seinen Bestimmungen über die Variation des Alginsäuregehaltes bestimmter Algen mit der Jahreszeit eine Bestimmungsmethode verwendet, die im Prinzip darauf beruht, daß die Alginsäure isoliert und bestimmt wird. Wir haben bei unseren ersten Untersuchungen ebenfalls diese Methode verwendet. Sie ist aber zeitraubend und wenig genau. Wir haben deshalb später eine andere Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß die Alginsäure als Uronsäure beim Erhitzen mit Salzsäure Kohlensäure abspaltet (vgl. weiter unten). Beim Erwärmen der Algen mit Salzsäure unter bestimmt vorgeschriebenen Bedingungen und quantitativer Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure können wir die vorhandene Menge Uronsäure berechnen.

[1]) Stanford, Chem. News **47**, 254, 267 (1883).
[2]) Stanford, J. Soc. chem. Ind. **3**, 279 (1884); **4**, 218 (1885); **5**, 218 (1886).
[3]) Über weitere Verwendungen vgl. G. Lunde, Der Meerestang als Rohstoffquelle. Angew. Chem. **50**, 731 (1937).
[4]) Ricard, Bull. Soc. Chim. biol. **13**, 417 (1931).

Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Methode ist, daß die Alge keine anderen kohlensäureabspaltenden Körper als Uronsäure enthält. Um dies festzustellen, haben wir in einer großen Anzahl Proben gleichzeitig die bei der Salzsäurebehandlung gebildete Kohlensäure- und Furfurolmenge bestimmt. Die Reaktion, nach welcher die Alginsäure in Kohlensäure und Furfurol zerfällt, ist in bezug auf die gebildete Furfurolmenge nicht quantitativ.

Die gebildete Furfurolmenge ist aber, wenn man stets dieselben Bedingungen genau einhält, ziemlich konstant und reproduzierbar. Sie betrug bei unserer späteren Analysenmethodik für reine Alginsäure 34 Proz. der Theorie. Bei unseren Bestimmungen der gebildeten Menge Kohlensäure und Furfurol aus Algen erhielten wir ebenfalls 34 Proz. der theoretisch zu erwartenden Furfurolmenge im Verhältnis zu der gebildeten Kohlensäure, und zwar haben wir sowohl verschiedene Laminariaarten als auch Fucusarten untersucht.

Damit war bewiesen, daß die Laminarien keine anderen kohlensäureabspaltenden Körper enthalten. Die genauere Beschreibung unserer Methodik sowohl als die analytischen Belege sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Nach dieser Methode bestimmten wir den Alginsäuregehalt (Uronsäuren) von verschiedenen Algen und zu verschiedener Jahreszeit. Es sei kurz eine Übersicht über den Alginsäuregehalt in einigen von uns untersuchten Algen gegeben[5]).

Laminaria digitata . . .	15—40 Proz.
Laminaria saccharina . .	15—35 Proz.
Alaria esculenta	30—35 Proz.
Ascophyllum nodosum .	20—30 Proz.
Fucus serratus	18—28 Proz.

[5]) Über die Variation des Alginsäuregehaltes von Laminaria digitata mit der Jahreszeit vgl. G. Lunde, Teknisk Ukeblad **84**, 192 (1937).

Fucus vesiculosus . . . . 18—28 Proz.
Himanthalia lorea (Winter) 38 Proz.

Die großen Variationen bei den Laminariaarten beruhen darauf, daß diese Arten jedes Jahr das Blatt wechseln. Die Alginsäuremenge nimmt im Sommer ab, da die Pflanze verschiedene andere Kohlenhydrate, Mannit und Laminarin, speichert[6]).

Frühere Untersuchungen über die Konstitution.

Stanford[7]) hat die Alginsäure als eine stickstoffhaltige Verbindung aufgefaßt. Es wurde zuerst von Krefting[8]) eine Alginsäure (Tangsäure) hergestellt, die stickstoffrei war. Hoagland und Lieb[9]) konnten später die Befunde von Krefting bestätigen, daß die reine Alginsäure keinen Stickstoff enthält. Nach einer Elementaranalyse stellen Hoagland und Lieb die Formel $C_{21}H_{27}O_{20}$ auf. Kylin[10]) hat nach Hydrolyse Pentosen nachgewiesen. Hoagland und Lieb konnten nach Hydrolyse d-Xylose nachweisen. Atsuki und Tomoda[11]) nehmen an, daß die Alginsäure eine Uronsäure enthält und kommen zu diesem Schluß, nachdem sie nachgewiesen hatten, daß die Alginsäure 20 Proz. Kohlensäure beim Kochen mit Salzsäure abspaltet. Schmidt und Vocke[12]) haben Alginsäure aus Fucus serratus dargestellt und meinen in dem Hydrolysat d-Glykuronsäure nachgewiesen zu haben. Colin und Ricard[13]) haben nach Analyse eines Bariumsalzes die Formel $(C_6H_9O_7)_2$ Ba aufgestellt. Sie fanden aber beim Kochen mit Salzsäure eine Kohlensäureabspaltung von nur 15,8 Proz. Nelson und Cretcher[14]) haben Alginsäure aus Fucus serratus, Laminaria agardhii und aus der Alge Macrocystis pyrifera, einer Alge des Stillen Ozeans, dargestellt. Ihre Analysen stimmten auf die Formel $(C_6H_8O_6)_n$. Titration mit Alkali gab ein Säureäquivalent von 176—184. Beim Kochen mit Salzsäure wurden 24—25 Proz. Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Nach diesen Daten schließen Nelson und Cretcher, daß die Alginsäure eine Polyuronsäure ist, wo alle Karboxylgruppen frei sind und alle Aldehydgruppen konjugiert. In einer späteren Arbeit haben Nelson und Cretcher[15]) zeigen können, daß die polymerisierende Uronsäure d-Mannuronsäure ist. Die Untersuchungen von Nelson und Cretcher schließen aber nicht die Möglichkeit aus, daß die Alginsäure aus mehr als einer Uronsäure aufgebaut sein kann.

Dillon und McGuinness[16]) sind der Ansicht, daß die polymerisierende Einheit in der Alginsäure nicht das Uronsäureanhydrid ist, analog dem Aufbau von Zellulose und Stärke, sondern daß die polymerisierende Einheit die vollständige Uronsäure ist. Sie stützen diese Auffassung hauptsächlich auf die Bestimmung des Säureäquivalentes, das sie zu 198 bestimmt haben, also entsprechend einer Formel $C_6H_{10}O_7$. Die Analyse der reinen getrockneten Alginsäure stimmt zwar auf die Formel $C_6H_8O_6$. Dies erklären die Verfasser dadurch, daß die freie getrocknete Säure laktonisiert ist. In einer weiteren Arbeit haben Barry und Dillon[17]) auch das Bariumsalz der Alginsäure analysiert. Die Bariumbestimmung stimmt auf die Formel $C_6H_{10}O_7$. Auch Gomez[18]) hat eine Reihe von unlöslichen Schwermetallsalzen der Alginsäure dargestellt. Die Metallbestimmungen in diesen Salzen stimmen auf die Formel $C_6H_{10}O_7$. Die Darstellung dieser Schwermetallsalze ist aber derart schwierig und zweifelhaft, daß diese Bestimmungen wenig beweiskräftig sind.

Barry, Dillon und O'Muineacháin[19]) schreiben in einer späteren Arbeit, daß ihre bereits erwähnten Ergebnisse über das Säureäquivalent für die nicht anhydrische Formulierung nicht endgültig beweisend sind. Sie erwähnen besonders, daß ihre Ergebnisse durch adsorbiertes Wasser erklärt werden können und daß eine endgültige Entscheidung nur durch Studium der Derivate erbracht werden kann. Sie berichten dann über Versuche mit Azetylierung der Alginsäure. Bei geeigneten Katalysatoren, J und HJ, erhielten sie glatte Veresterung der Substanz. Bei Annahme einer nicht anhydrischen Formel müssen bis zu vier Azetyl-

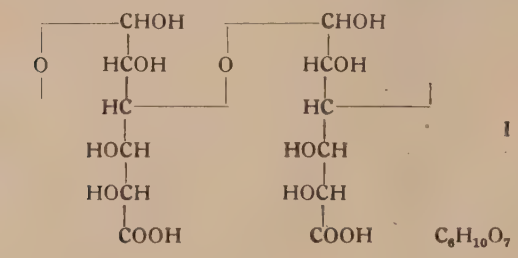
[6]) G. Lunde, Angew. Chem. **50**, 731 (1937).
[7]) Stanford, J. Soc. chem. Ind. **5**, 218 (1886).
[8]) Krefting, J. Soc. chem. Ind. **15**, 720 (1896); **17**, 794, 846 (1898); **19**, 361 (1900).
[9]) Hoagland und Lieb, J. biol. Chem. **23**, 287 (1915).
[10]) Kylin, Z. physiol. Chem. **83**, 192 (1913); **94**, 409 (1915).
[11]) Atsuki und Tomoda, J. Soc. chem. Ind. Japan **29**, 509 (1926).
[12]) Schmidt und Vocke, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1585 (1926).
[13]) Colin und Ricard, Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 1392 (1930).
[14]) Nelson und Cretcher, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1914 (1929).
[15]) Nelson und Cretcher, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2130 (1930).
[16]) Dillon und Mc Guinness, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **20** (N. S.), 129 (1931).
[17]) Barry und Dillon, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **21** (N. S.), 285 (1936).
[18]) Gomez, Inst. Espan. de Oceanografia. Notas y Resúmenes, Ser. II, Nr. 74 (Madrid 1933).
[19]) Barry, Dillon und O'Muineacháin, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **21** (N. S.), 289 (1936).

gruppen pro Uronsäureeinheit eingebaut werden können, nach der anhydrischen Formulierung nur zwei. Nach Elementaranalyse und Bestimmung der Verseifungszahl der gereinigten Azetatfraktionen finden die Autoren Werte, die nach ihrer Ansicht für die nicht anhydrische Formel sprechen. Wir meinen aber, daß auch diese Untersuchungen die von Dillon und Mitarbeitern aufgestellte Formel nicht endgültig beweisen können. Die Fehlerquellen, die durch die Uneinheitlichkeit und Unreinheit der Azetate entstehen können, sind zu groß, um den richtigen Wert festlegen zu können, da der Unterschied zwischen den Konstanten nicht sehr groß ist.

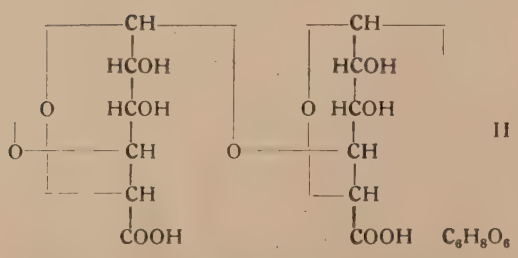
Bemerkenswert ist aber, daß die Autoren gerade bei derjenigen Azetylierungsmethode, die besonders glatt und zu einem definitiven Endpunkt verlief, reine Diazetate erhielten, was eher für die anhydrische Formulierung sprechen sollte.

Eigene Untersuchungen.

Wie bereits erwähnt, war die Frage noch nicht aufgeklärt, ob die polymerisierende Einheit der Alginsäure die vollständige Mannuronsäure oder das Anhydrid ist. Nach der von Dillon und Mitarbeitern angenommenen Formulierung erhalten wir die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_7)_n$ und das Formelbild I. Nach der von Nelson und Cretcher angenommenen Formulierung erhalten wir die Zusammensetzung $(C_6H_8O_6)_n$ und das Formelbild II. Falls die Formulierung II die richtige ist, hat die Alginsäure einen ähnlichen Aufbau wie Zellulose und Stärke und die verwandte Pektinsäure. Wir versuchten zuerst an möglichst reinen Präparaten durch Elementaranalyse die Zusammensetzung zu bestimmen und erhielten für eine aus Alaria esculenta dargestellte, sehr reine Alginsäure Werte, die entschieden für die Formel $C_6H_8O_6$ sprechen.



I $C_6H_{10}O_7$



II $C_6H_8O_6$

Gef. H: 4,75; 4,72 Proz. C: 41,06; 41,11 Proz.
Theor. für $C_6H_8O_6$ H: 4,58 Proz. C: 40,92 Proz.
Theor. für $C_6H_{10}O_7$ H: 5,19 Proz. C: 37,12 Proz.

Wir haben auch die Kohlensäureabspaltung untersucht und fanden 24,0—25,0 Proz. Kohlensäure. Theoretisch gibt die Formel

$C_6H_8O_6$ 25,0 Proz. CO_2

und die Formel

$C_6H_{10}O_7$ 22,7 Proz. CO_2.

Unsere Kohlensäurebestimmungen sind also in Übereinstimmung mit den von Nelson und Cretcher erhaltenen Werten und sprechen ebenfalls für die anhydrische Formulierung. Bei indirekter Titration fanden wir Säureäquivalente zwischen 180 und 186. Theoretisch erhält man für die anhydrische Formulierung 176 und für die Formel $C_6H_{10}O_7$ 194. Unsere Bestimmungen sprechen also eher für die anhydrische Formulierung. Diese Bestimmungen sind aber, was auch Dillon hervorhebt, sehr schwierig, da sie leicht mit Fehlern behaftet werden.

Sämtliche Bestimmungen sprechen also für die Formel $(C_6H_8O_6)_n$.)Nach Dillon und Mitarbeitern soll aber die freie Säure leicht laktonisiert werden, und man würde dann die gleichen Werte erhalten. Wir haben deshalb das Natriumsalz der Alginsäure genauer untersucht, da hier eine Laktonbildung nicht möglich ist. Wenn wir das Natriumsalz gewählt haben, so ist es deshalb, weil man hier leichter ein reines Präparat erhält als bei der Darstellung von unlöslichen Salzen, die sehr leicht einen Teil des Fällungsmittels adsorbieren können. Die Alginsäure adsorbiert wie bekannt Salze sehr stark, so daß die reine Säure auch sehr schwer ganz aschefrei erhalten werden kann.

Eine Elementaranalyse des Natriumsalzes ergab

H: 3,58; 3,92 Proz.
C: 36,52; 36,40 Proz.

Theor. für $(C_6H_7O_6Na)_n$ H: 3,56 C: 36,38 Proz.
Theor. für $(C_6H_9O_7Na)_n$ H: 4,20 C: 33,35 Proz.

Die Bestimmung des Natriums ergab: 11,53 Proz.; 11,61 Proz. Na.

Theor. für $C_6H_7O_6Na$: 11,61 Proz. Na
Theor. für $C_6H_9O_7Na$: 10,64 Proz. Na

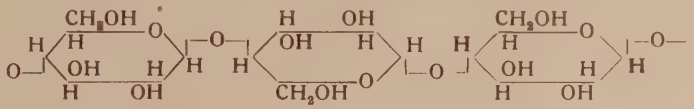
Eine Bestimmung der durch Erhitzen mit Salzsäure abgespaltenen Kohlensäure ergab für das Natriumsalz 21,6 Proz. und 21,8 Proz. CO_2.

Theor. für die Formel $C_6H_7O_6Na$: 22,2 Proz. CO_2
Theor. für die Formel $C_6H_9O_7Na$: 20,4 Proz. CO_2

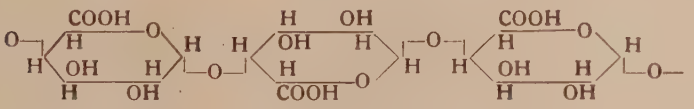
Die Analyse des Natriumsalzes spricht also eindeutig für die Formel $(C_6H_8O_6)_n$, und zwar muß die Polymerisierung durch Wasseraustritt zustande gekommen sein. Eine Laktonbildung kommt hier nicht in Frage, da die Karboxylgruppen alle an Natrium gebunden sind.

Die anhydrische Formulierung sollte damit endgültig bewiesen sein. Röntgenuntersuchungen von Kringstad und Lunde[20]) von Alginsäure und Pektinsäure haben gezeigt, daß diese Verbindungen wahrscheinlich einen ähnlichen Aufbau haben. Röntgendiagramme von gestreckten Alginsäurefäden zeigten auch eine beginnende Orientierung. Damit erhält die Alginsäure einen ähnlichen Aufbau wie die Zellulose und die Pektinsäure[21]). III zeigt das Formelbild der Zellulose, IV Pektinsäure und V Alginsäure.

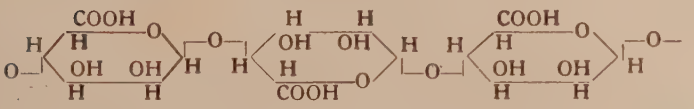
III



IV



V



Die Zahl der Mannuronsäurebausteine im Molekül hat Heen[22]) nach Viskositätsmessungen auf etwa 80 geschätzt. Die Viskosität der Natriumalginatlösungen ist aber je nach der Art der Herstellung sehr verschieden, was uns zeigt, daß die Alginsäurekette während der Isolierungs- und Reinigungsprozesse mehr oder weniger abgebaut wird.

Wir haben die chemische Natur des Uronsäurebausteines der Alginsäure nicht näher untersucht. Die Untersuchungen von Nelson und Cretcher schließen aber die Möglichkeit nicht aus, daß die Alginsäure auch andere Uronsäuren als die Mannuronsäure im Molekül eingebaut haben kann.

Experimentelles.

Darstellung der reinen Alginsäure.

Frische Blätter der zu untersuchenden Alge (es wurde bei den meisten Untersuchungen Laminaria digitata angewendet) wurden klein geschnitten und mit Salzsäure $^1/_2$ Proz. bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Darauf wird gründlich mit heißem Wasser gewaschen und die Alginsäure aus den Algen mit Sodalösung $^1/_2$ Proz. durch zweistündiges Schütteln herausgelöst. Nach Zentrifugierung der viskosen Alginatlösung wird die Alginsäure mit Salzsäure in schwachem Überschuß gefällt. Die Fällung steht über Nacht, wird zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Die Fällung wird jetzt wiederum durch Schütteln mit $^1/_2$proz. Sodalösung gelöst. Nach vollständiger Auflösung wird mit Aktivkohlen entfärbt, filtriert und die Alginsäure wiederum mit Salzsäure in schwachem Überschuß gefällt. Die Auflösung und Fällung wird noch dreimal wiederholt. Nach der letzten Fällung wird gründlich mit Wasser ausgewaschen und abzentrifugiert. Das Auswaschen und Zentrifugieren wird wiederholt, bis eine genügend aschefreie Alginsäure erhalten wird. Das Auswaschen kann mehrere Tage, ja Wochen dauern. Zum Schluß wird die Alginsäure mit Alkohol dehydratisiert und im Glasfiltertiegel filtriert. Man wäscht zum Schluß mit Äther und trocknet im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure.

Darstellung von Natriumalginat.

Aus der reinen Alginsäure wird Natriumalginat hergestellt durch Lösen der Alginsäure in schwacher Lösung von Natriumkarbonat. Die Lösung wird filtriert und mit Alkohol gefällt. Die Endkonzentration in der Lösung beträgt 60 Proz. Alkohol. Man wäscht mit 60proz. Alkohol, bis die

[20]) Kringstad und Lunde, Kolloid-Z. **83**, 202 (1938).
[21]) Henglein und Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 309 (1936)
[22]) Heen, Tidsskr. f. Kjemi og Bergv. **17**, 127 (1937); Kolloid-Z. **83**, 204 (1938).

Waschflüssigkeit gegenüber Phenolphthalein neutral reagiert, darauf wird mit 75proz. Alkohol und zum Schluß dreimal mit 96proz. Alkohol und dreimal mit Äther gewaschen.

Elementaranalysen von Alginsäure und Natriumalginat[23]).

Die Mikroelementaranalysen wurden nach Pregl ausgeführt. Es zeigte sich, daß es schwer ist, die Alginsäure vollständig wasserfrei zu erhalten. Die Präparate wurden wochenlang im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt oder bei 100° im Mikrovakuumexsikkator nach Pregl im sog. Regenerierungsblock bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Wie erwähnt, wird die Alginsäure sehr schwer ganz aschefrei erhalten. Unsere untersuchten Präparate enthielten nur geringe Mengen von Asche, etwa 0,2—0,5 Proz. Es wurde diese geringe Aschemenge bei der Abwägung der Substanz in Abzug gebracht.

Elementaranalysen von Alginsäure.

Alginsäure aus Laminaria digitata wurde im Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet und verbrannt.

Tabelle I.

Substanz	4,529 mg
H_2O	1,961 mg, CO_2: 6,806 mg
Gef.	4,84 Proz. H; 40,99 Proz. C
Ber. ($C_6H_8O_6$)	4,58 Proz. H; 40,92 Proz. C

Ein anderes Präparat aus Alaria esculenta wurde im Mikrovakuumexsikkator bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet und verbrannt.

Tabelle II.

	I	II
Substanz	4,702 mg	3,668 mg
H_2O	1,997 mg	1,547 mg
CO_2	7,080 mg	5,533 mg
Gef. H	4,75 Proz.	4,72 Proz.
Gef. C	41,06 Proz.	41,11 Proz.

Analysen von Natriumalginat.

Reines Natriumalginat wurde im Mikrovakuumexsikkator bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit H_2SO_4 im Mikroschiffchen verascht.

Tabelle III.

	I	II
Substanz	4,798 mg	4,087 mg
Na_2SO_4	1,720 mg	1,455 mg
Gef. Na	11,53 Proz.	11,61 Proz.
Ber. ($C_6H_7O_6$ Na)		11,61 Proz. Na

[23]) Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von Aage Jakobsen ausgeführt.

Elementaranalyse.

Tabelle IV.

	I	II
Substanz	4,674 mg	6,776 mg
H_2O	1,636 mg	2,160 mg
CO_2	5,719 mg	8,323 mg
CO_2 in der Asche	0,519 mg	0,752 mg
CO_2 (total)	6,238 mg	9,075 mg
Gef. H	3,92 Proz.	3,58 Proz.
Gef. C	36,40 Proz.	36,52 Proz.
Ber. ($C_6H_7O_6$ Na)	3,56 Proz.H	36,38 Proz. C

Bestimmung des Säureäquivalents.

Da es sehr schwer ist, die Alginsäure aufzulösen, wurde eine indirekte Titration angewendet. Eine abgewogene Menge Alginsäure wurde mit n/10 NaOH im Überschuß 15 Min. lang bei 50° C behandelt. Die überschüssige Natronlauge wurde mit n/10 HCl zurücktitriert. Es wurde stets ein Blindversuch ohne Alginsäure gleichzeitig durchgeführt. Aus den vielen Bestimmungen seien hier einige angeführt.

Tabelle V.

Substanz	NaOH verbraucht	Säureäquivalent
0,1368	6,95 ml n/10 NaOH (f:1,069)	184
0,1315	6,59 ml n/10 NaOH (f:1,069)	186
0,1348	6,94 ml n/10 NaOH (f:1,069)	182
0,1409	7,12 ml n/10 NaOH (f:1,069)	185
0,1965	10,47 ml n/10 NaOH (f:1,025)	183
0,1604	8,65 ml n/10 NaOH (f:1,025)	181

Theor. für $C_6H_8O_6$: 176
Theor. für $C_6H_{10}O_7$: 194

Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure.

Bei der Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure haben wir eine Modifikation der Lefèvreschen Methode angewandt. Diese Methode beruht auf der Abspaltung von Kohlensäure durch Destillation mit 13proz. Salzsäure[24]). Es ist bereits früher gezeigt worden (siehe Note 14)[25]), daß die Alginsäure schwieriger gespalten wird als die anderen bisher bekannten Uronsäuren, weshalb man eine längere Kochzeit und eventuell eine höhere Salzsäurekonzentration verwenden muß. Wir haben bei unseren Bestimmungen eine Reaktionszeit von bis zu 7—8 Stunden verwendet und eine Salzsäurekonzentration von 13 bis zu 18 Proz., um die optimale Ausbeute von CO_2 zu erhalten.

[24]) Vgl. van der Haar, Anleitung zum Nachweis zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren (Berlin 1920).

[25]) Burkhart, Baur und Link, J. biol. Chem. **104**, 171 (1934).

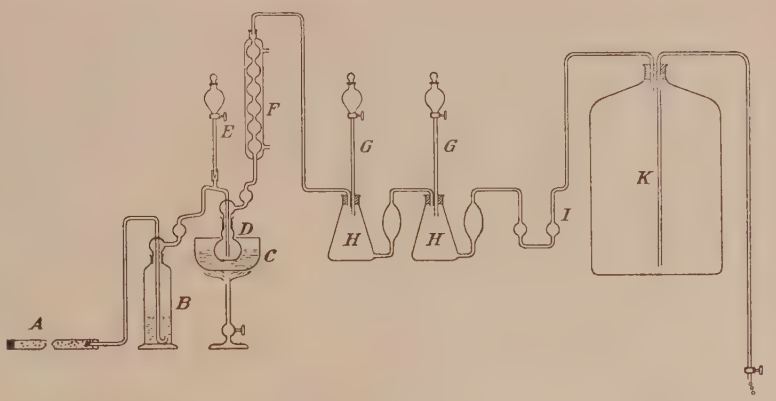


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure. A = Natronkalkrohr. B = Waschflasche mit 50 proz. NaOH beschickt. C = Ölbad. D = Reaktionskolben 150 ml. E = Tropftrichter für die Zufuhr von HCl. F = Rückflußkühler. G = Tropftrichter für die Zufuhr von Barytlauge. H = CO_2-Absorptionsgefäße 150 ml. I = U-Rohr mit Baryt gefüllt, dient als Kontrolle. K = Saugflasche.

Die niedrigen Zahlen, die teilweise von früheren Autoren gefunden wurden, sind vielleicht dadurch zu erklären, daß die Reaktion bei ihren Versuchsbedingungen nicht vollständig gewesen ist. Bei unseren Bestimmungen haben wir einen Apparat verwendet, dessen Zusammenstellung aus der Fig. 1 hervorgeht. In Blindversuchen erhielten wir nur einen Verbrauch von 0,2 ml n/10 $Ba(OH)_2$. Die Luft passiert ein 60 cm langes Natronkalkrohr und eine Waschflasche mit 50 Proz. KOH, ehe sie in den Kolben gelangt. Nachdem die abgewogene Substanzmenge in den Reaktionskolben gebracht ist, wird die kohlensäurehaltige Luft im Apparat durch ein dreistündiges Durchströmen von CO_2-freier Luft entfernt. 13proz. Salzsäure wird zugegeben und der Reaktionskolben im Ölbad bis zu etwa 140° erwärmt. Kräftige Kühlung hindert Furfurol und andere Spaltungsprodukte, in die Absorptionsvorlagen überzudestillieren. Die Vorlagen sind mit n/10 $Ba(OH)_2$ beschickt. Man kann auch ein Rohr mit Silbernitratlösung einschalten, um eventuell überdestillierende Salzsäure aufzufangen. Bei richtiger Leitung des Versuches und guter Kühlung trifft dies aber nie zu. In der letzten Hälfte der Reaktionszeit wird die Salzsäurekonzentration durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure auf 18 Proz. gebracht. Die Barytlauge wird vorsichtig mit n/10 HCl zurücktitriert. Bei unseren späteren Versuchen haben wir statt HCl n/10 Bernsteinsäure verwendet[26]).

CO_2-Abspaltung aus Alginsäure.
Präparat I (aus Laminaria digitata).

Tabelle VI.

Substanz g	Reaktionszeit in Stunden mit 13 Proz. HCl	Reaktionszeit in Stunden mit 18 Proz. HCl	n/10 $Ba(OH)_2$ verbr. ml	CO_2 g	CO_2 Proz.
0,1971	3½	3½	21,73	0,0478	24,3
0,1799	0	6	19,61	0,0431	24,0
0,1579	3	4	17,43	0,0383	24,3
0,1584	0	8	17,43	0,0383	24,2

Theor. für $C_6H_8O_6$: 25 Proz. CO_2
Theor. für $C_6H_{10}O_7$: 22,7 Proz. CO_2

Dieselbe Substanz wurde bei 100° 10 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Tabelle VII.

0,1925	0	6	21,38	0,0470	24,4
0,1864	4	4	21,22	0,0467	25,0

Präparat II (aus Laminaria digitata).

Tabelle VIII.

0,1732	3	3	19,05	0,0419	24,2
0,1740	0	6½	19,45	0,0428	24,6
0,1782	3	3	19,36	0,0427	24,0
0,1691	0	6	18,71	0,0412	24,4
0,1727	3	4	19,12	0,0421	24,4

Bei den zwei ersten in der Tabelle VIII angegebenen Analysen wurde die Substanz in der Trockenpistole bei 56° getrocknet, bei den drei letzten Analysen in der Trockenpistole bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Es wurden noch zwei weitere Alginsäurepräparate aus anderen Algen untersucht, nämlich Präparat III aus Ascophyllum nodosum und Präparat IV aus Fucus serratus (Tabelle IX).

Tabelle IX.

Präparat	Substanz g	Reaktionszeit in Stunden mit 13 Proz. HCl	Reaktionszeit in Stunden mit 18 Proz. HCl	n/10 Ba(OH) verbr. ml	CO_2 g	CO_2 Proz.
III	0,1565	4	4	17,06	0,0375	24,0
IV	0,0841	4	4	9,80	0,0216	24,1

[26]) Schneider und Bock, Angew. Chem. **51**, 94 (1938).

CO_2-Abspaltung aus Natriumalginat.

Das Präparat wurde bei 100° in der Trockenpistole im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle X.

Substanz g	n/10 $Ba(OH)_2$ verbr. ml	CO_2 g	CO_2 Proz.
0,1572	15,45	0,0340	21,6
0,1556	15,39	0,0339	21,8

Theor. für $(C_6H_7O_6Na)_n$: 22,2 Proz. CO_2
Theor. für $(C_6H_9O_7Na)_n$: 20,4 Proz. CO_2

Die Reaktionszeit war hier 4 Stunden mit 13 Proz. Salzsäure und 4 Stunden mit 18 Proz. Salzsäure (Tabelle X).

* * *

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Mitteln des Statens Raastoffkomité ausgeführt.

Untersuchungen über Alginsäure.

II. Röntgenuntersuchungen an gesponnenen Alginsäurefäden.

Von Hans Kringstad und Gulbrand Lunde.

(Aus Hermetikkindustriens Laboratorium, Stavanger, Norwegen. — Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie.) (Eingegangen am 28. März 1938.)

Die löslichen Alginate bilden hochviskose Lösungen im Wasser. Sie lassen sich zu Fäden spinnen, die in Fällungsbädern verschiedener Zusammensetzung fixiert werden können. Es liegen auf diesem Gebiete bereits einige Patente vor[1]).

Nach der vorhergehenden Mitteilung[2]) besitzt die Alginsäure die Zusammensetzung $(C_6H_8O_6)_n$. Der Baustein des Moleküls besteht nach Nelson und Cretcher[3]) aus Mannuronsäure. Die Möglichkeit liegt aber noch vor, daß auch andere Uronsäuren im Molekül eingebaut sein können. Die Eigenschaften der Alginsäure deuten auf einen ähnlichen Aufbau wie die Zellulose, also eine Hauptvalenzkette der Mannuronsäureeinheiten. Nach Henglein und Schneider[4]) hat die Pektinsäure ebenfalls einen ähnlichen Aufbau wie die Zellulose.

Falls die Auffassung der Alginsäure als Hauptvalenzkette richtig ist und die löslichen Alginate somit in Lösungen Fadenmoleküle bilden, müssen gestreckte Fäden von gesponnener Alginsäure eine Orientierung im Röntgendiagramm zeigen. Eine Orientierung in Pektinfilmen ist von van Iterson jr. und Corbeau[5]) durch optische Untersuchungen nachgewiesen worden. Burgers hat auch eine Orientierung in Pektinfäden durch Röntgenuntersuchung gefunden.

Wir haben zuerst Pulverdiagramme der reinen Alginsäure und der Pektinsäure aufgenommen. Die Darstellung der Alginsäure ist bereits früher beschrieben worden[6]). Die Pektinsäure wurde nach Ehrlich und Schubert[7]) dargestellt. Die Röntgendiagramme von Alginsäure und Pektinsäure zeigen weitgehende Ähnlichkeit. Vgl. Fig. 1 und 2.

Es war von der größten Bedeutung, zu untersuchen, ob man auch in gestreckten Alginsäurefäden eine Orientierung nachweisen könnte.

Reinste Alginsäure wurde in verdünnter Natronlauge in äquivalenter Menge aufgelöst, so daß wir etwa 4proz. Natriumalginatlösung erhielten. Diese stark viskose Lösung wurde mit einem Druck von 3 Atmosphären durch eine 1 mm Metalldüse gepreßt. Die Spinnapparatur war eine ähnliche wie die von v. Frank, Krüger und Wolff beschriebene[8]).

Die Flüssigkeit wurde durch die Düse in ein Spinnbad hineingepreßt, das 2 n H_2SO_4 in 70 Proz. Alkohol enthielt. Nach der Fixierung im Spinnbad wurde der Alginsäurefaden zum Trocknen aufgehängt, indem er mit Gewichten belastet wurde, um eine Streckung des Fadens zu erzielen.

[1]) T. Gohda, Chem. Zbl. **1935** I, 2287; **1936** I, 3611; G. W. Bonnixen, Chem. Abstr. **1934**, 7037; vgl. auch Deschiens, Rev. gén. Mat. Plast. **6**, 261 (1930); Badarelli, Rev. gén. Mat. Plast. **11**, 312 (1935).

[2]) Lunde, Heen und Öy, Kolloid-Z. **83**, 196 (1938).

[3]) Nelson und Cretcher, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1914 (1929); **52**, 2130 (1930).

[4]) Henglein und Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 309 (1936); vgl. auch Schneider und Bock, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1617 (1937).

[5]) van Iterson, Chem. Weekbl. **30**, 2 (1933).

[6]) Siehe Fußnote 2.

[7]) Ehrlich und Schubert, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1974 (1929).

[8]) v. Frank, Krüger und Wolff, Angew. Chem. **44**, 342 (1931).

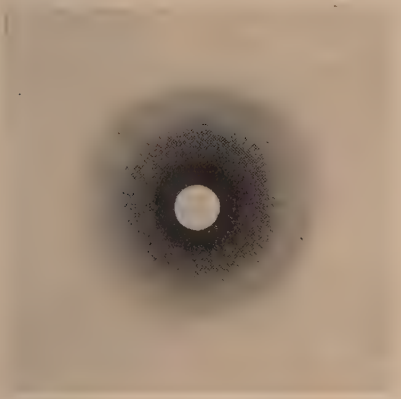


Fig. 1. Röntgendiagramm von Alginsäure.

Fig. 2. Röntgendiagramm von Pektinsäure.

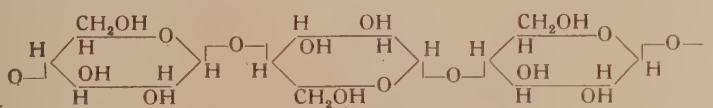
Fig. 3 zeigt das Röntgendiagramm dieses gestreckten Fadens. Die beginnende Orientierung ist hier deutlich erkennbar.

Bei späteren Versuchen haben wir noch deutlichere Orientierung erhalten. Es wurde bei diesen Versuchen der Faden auch während der Fixierung gestreckt, indem er auf eine mit Motor getriebene Rolle aufgewickelt wurde. Wir werden in einer späteren Arbeit noch auf diese Versuche zurückkommen.

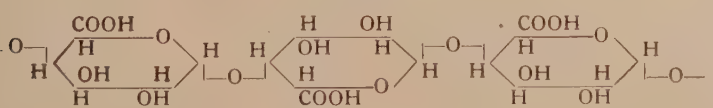
Die bisher erhaltenen Diagramme zeigen nicht eine genügend deutliche Orientierung, um eine Berechnung der Identitätsperiode zu ermöglichen. Versuche, durch ein Streckspinnverfahren noch besser orientierte Alginsäurefäden zu erhalten, sind im Gange.

Die Röntgenuntersuchungen stützen die Annahme, daß die Alginsäure aus Fadenmolekülen

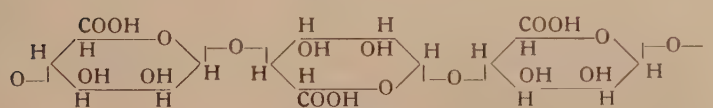
Fig. 3. Faserdiagramm eines gestreckten Alginsäurefadens.



Zellulose



Pektinsäure



Alginsäure

aufgebaut ist und wahrscheinlich eine Struktur besitzt, die der der Zellulose analog ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Mitteln des Statens Raastoffkomité ausgeführt.

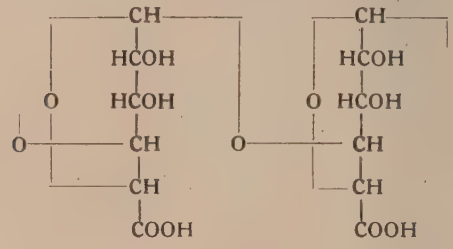
Untersuchungen über Alginsäure.

III. Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen.

Von Eirik Heen. (Eingegangen am 28. März 1938.)

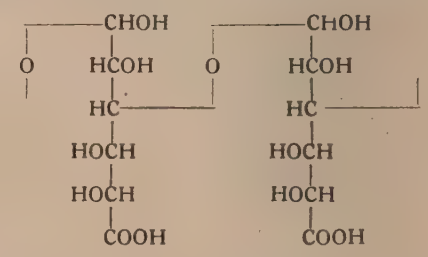
(Aus Hermetikkindustriens Laboratorium, Stavanger, Norwegen. — Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie.)

Die Alginsäure kommt in den braunen Algen vor und ist in bedeutenden Mengen zugänglich. Im Laufe der Zeit hat die Substanz auch in der Industrie Verwendung gefunden, und zwar wegen der hohen Viskosität ihrer wasserlöslichen Salze. Die Alginsäure wird zu den Pektinstoffen gerechnet und ist aus Hexuronsäuren aufgebaut. Im Gegensatz zu den Pektinstoffen der Landpflanzen ist die Hexuronsäure auch der einzige Baustein im Molekül, und die Alginsäure ist demnach als eine Poly-uronsäure aufzufassen. Nelson und Cretcher[1]) nahmen eine anhydrische, glukosidische Bindung der Hexuronsäuremoleküle an, mit einer Summeformel $(C_6H_8O_6)_n$ (Konstitutionsformel I).

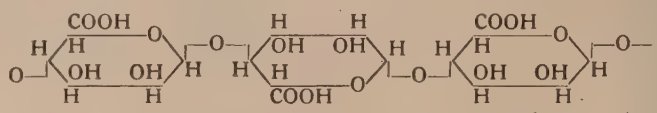


I

Auf der anderen Seite behauptet Dillon[2]), daß eine nicht-anhydrische Formulierung mit der Summeformel $(C_6H_{10}O_7)_n$ der Alginsäure zukommt (Konstitutionsformel II). Lunde, Heen und Øy[3]) haben die Konstanten und die chemischen Verhältnisse der Substanz untersucht und konnten die Ergebnisse von Nelson und Cretcher bestätigen. Die anhydrische, glukosidische Formulierung muß somit als sichergestellt angesehen werden. Es ist noch zu bemerken, daß die innere Konfiguration, Annahme einer Sauerstoffbrücke 1,4 und Pyranstruktur nur auf Analogieschlüsse und auf die Konfiguration der monomeren Mannuronsäure baut. Nach dieser Formulierung ist die Alginsäure der Zellulose nahe verwandt, denn der einzige Unterschied, von der inneren Konfiguration abgesehen, ist die Ersetzung der primären Alkoholgruppe im Zellulosemolekül mit einer Carboxylgruppe (Formel III). Ein derartiges Bauprinzip ist für die Pektinsäure von Meyer und Mark vorgeschlagen worden[4]).



II



III

Die Alginsäure ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, aber mehrere ihrer Salze, beispielsweise die Alkalisalze, lösen sich in Wasser unter Bildung sehr viskoser Lösungen. Eine hohe spezifische Viskosität ist aber, wie bekannt, kein Beweis für einen hochmolekularen Stoff wie Zellulose u. dgl., denn die Seifen z. B. geben auch hochviskose Lösungen infolge von Mizellbildung. Es ist daher von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis der Eigenschaften des Körpers, eine annähernde Bestimmung der Länge der Hauptvalenzketten durchführen zu können. Eine chemische Bestimmung der Endgruppen, wie Titration mit Hypojodit nach Bergman und Machemer, wurde für Alginsäure und für hydrolytisch abgebaute Fraktionen versucht, führte aber nicht zum Ziel. Wir brachten später in Erfahrung, daß auch die monomere Mannuronsäure sich gegen Hypojodit anomal verhält, weshalb diese Methode hier versagt[5]).

Von physikalischen Methoden wurde die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung

[1]) Nelson und Cretcher, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1914 (1929).

[2]) Dillon und Mc Guinness, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. (N. S.) **20**, 129 (1931).

[3]) Lunde, Heen und Øy, Kolloid-Z. **83**, 196 (1938).

[4]) Meyer und Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930), 219.

[5]) Nelson und Cretcher, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2130 (1930).

nach Staudinger versucht[6]). Bei den Alginatlösungen stößt man aber bei der Anwendung dieser Methode auf gewisse Schwierigkeiten, denn es liegt hier ein heteropolares System vor, wo die kolloiden Eigenschaften wie die Viskosität mit der dissoziierenden Gruppe eng verbunden sind. So zeigt sich die spezifische Viskosität von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung stark abhängig, wie aus Fig. 1 hervorgeht.

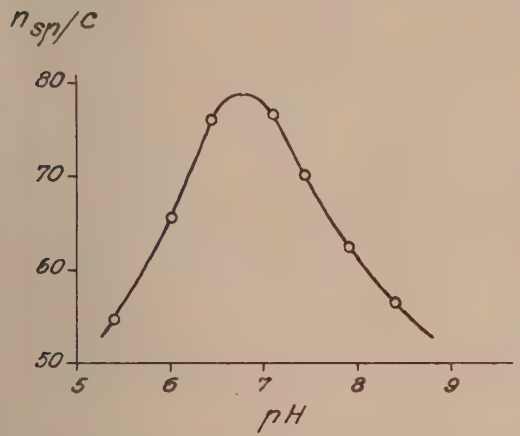


Fig. 1. Spezifische Viskosität einer Natriumalginatlösung (Präparat 2) bei verschiedener p_H.

Wir sehen ein ausgeprägtes Maximum in der Nähe des Neutralpunktes, was auf einen „elektroviskosen" Effekt zurückzuführen ist. Die primäre Ursache zu diesen Variationen in der Viskosität ist zweifellos, daß die Ladung am Kolloidion beim Zufügen der Lauge zur ungeladenen Alginsäure steigt. Das sekundäre Phänomen, daß auch die Viskosität steigt, kann indessen auf zwei verschiedenen Wegen erklärt werden. Nach der Hydratationshypothese von Pauli u. a. führt die erhöhte Ladung am Kolloidion eine stärkere polare Adsorption (Hydratation) und somit eine höhere Viskosität herbei. Mit steigender Konzentration von Gegenionen treten diese jedoch so nahe an die Kolloidoberfläche, daß sie mit ihrer entgegengesetzten Ladung die polare Adsorption zerstören und die Viskosität herabsetzen. Nach Staudinger müssen wir dagegen eine Schwarmbildung zwischen den hochvalenten Ionen auf Grund interionischer Kräfte für die Viskositätssteigerung verantwortlich machen, und diese steigen natürlich mit der erhöhten Ladung. Das Sinken oberhalb des Neutralpunktes kann auf eine Zurückdrängung der Dissoziation zurückgeführt werden oder darauf, daß die steigende Konzentration der Gegenionen die Ladung des Kolloidions herabsetzt und somit die Schwarmbildung zerstört. Neutralsalze wirken in dieser Hinsicht in derselben Weise, was qualitativ nachgewiesen wurde, ohne jedoch quantitativ verfolgt zu werden.

Wir schließen uns hier bei der Verwendung der viskosimetrischen Methode den Anschauungen Staudinger's an. Nach Staudinger beruht der Viskositätsverlauf auf einer Schwarmbildung zwischen den hochvalenten Ionen auf Grund interionischer Coulomb'scher Kräfte.

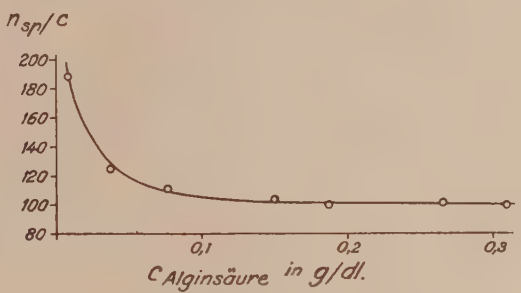


Fig. 2. Spezifische Viskosität einer neutralen Natriumalginatlösung bei verschiedenen Konzentrationen.

Auch bei zunehmender Verdünnung finden wir eine Steigerung in der spezifischen Viskosität, welche durch eine zunehmende Dissoziation des schwachen Elektrolyten verursacht sein muß. Diese Steigerung macht sich doch erst bei sehr niedrigen Konzentrationen bemerkbar, wie aus Fig. 2 hervorgeht.

Staudinger führt nun weiter an, daß diese interionischen Kräfte bei Gegenwart von Elektrolyten zurückgedrängt werden, und im Überschuß von Elektrolyt soll die Schwarmbildung ganz aufhören. In Übereinstimmung mit dieser Annahme fanden wir auch eine starke Erniedrigung der spezifischen Viskosität in NaOH bei steigender Molarität, bis annähernd konstante Werte von einer gewissen Moralität ab erhalten wurden.

Wir sehen, daß die Kurven der verschiedenen Präparate in Fig. 3 denselben Verlauf haben, die absoluten Werte dagegen weichen zum Teil stark voneinander ab. Im linearen Gebiet über 1nNaOH muß die höhere Viskosität einiger Präparate durch ein größeres Molekulargewicht bedingt sein. Es scheint auch eine zulässige Annahme zu sein, daß größere Moleküle eine progressive Steigerung der Viskosität im neutralen Gebiet hervorrufen, hier kann aber der hohe Aschengehalt insbesondere

[6]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932).

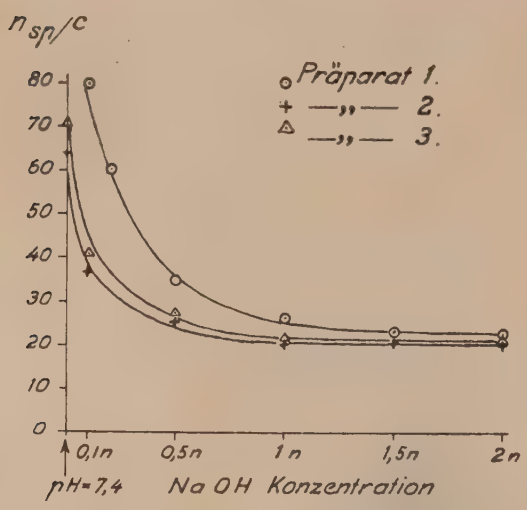


Fig. 3. Änderung der spezifischen Viskosität mit der Konzentration des NaOH.

bei Präparat 1 eine so große Rolle spielen, daß es aussichtslos ist, die Ergebnisse in dieser Richtung auszuwerten. Bei höheren Laugekonzentrationen wurden Zusätze von Neutralsalzen qualitativ geprüft ohne merkbaren Einfluß auf die Viskosität.

Die Kurve für Präparat 2 ist selbstverständlich eine Fortsetzung der p_H-Kurve in Fig. 1. Wenn im gleichen Maßstabe aufgezeichnet wäre, hätten wir auch einen kontinuierlichen Übergang und eine zusammenhängende Kurve gefunden. Die Erklärung des Viskositätsverlaufes ist somit dieselbe wie früher. Wir können die Kurven sowohl nach der Auffassung von Pauli wie nach der Theorie von Staudinger erklären. Da keine dieser Erklärungen abgelehnt werden können, müssen wir annehmen, daß die beiden Phänomene Schwarmbildung und Hydratation gleichzeitig auftreten. Im horizontalen Gebiet der Kurve ist dann die Schwarmbildung als aufgehoben anzusehen und die Hydratation zu einem konstanten Minimum einer monomolekularen Solvathülle zurückgedrängt. In diesem Gebiet soll sich nun das heteropolare Kolloid wie ein homöopolares verhalten, und die spezifische Viskosität soll mit dem Molekulargewicht proportional sein, wenn genügend verdünnte Lösungen vorliegen.

Sind die Hauptvalenzketten von wesentlicher Länge, müssen wir, selbst wenn die Schwarmbildung aufgehoben ist, Abweichungen vom Viskositätsgesetz: n_{sp}/c = konstant erwarten, und zwar von einer gewissen Konzentration ab (die Grenzkonzentration). Aus Fig. 4 geht hervor, daß wir schon bei mäßigen Konzentrationen bedeutende Abweichungen finden, bei Konzentrationen unter 0,5g/dl ist dagegen die Konstanz befriedigend.

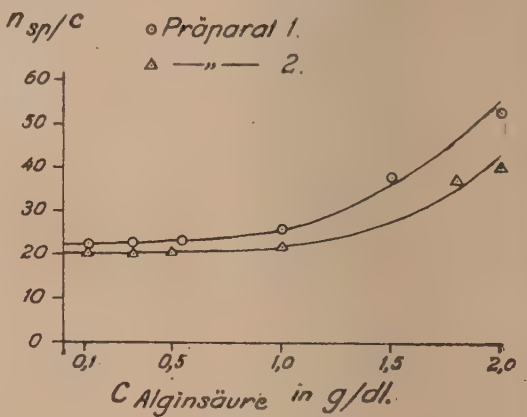


Fig. 4. Spezifische Viskosität bei 2 n NaOH und wechselnder Konzentration der Alginsäure.

Die Form der Kurven in Fig. 4 ist die gleiche, die wir aus den Untersuchungen über hochmolekulare Substanzen kennen, und zwar von solchen Substanzen, die streng homöopolare Systeme liefern, beispielsweise Polystyrollösungen. Insofern ist dieses Ergebnis mit der Annahme Staudinger's in Übereinstimmung, daß im Überschuß von Lauge das heteropolare Kolloid sich wie ein homöopolares verhält. Die große Steigerung der spezifischen Viskosität n_{sp}/c bei höheren Konzentrationen schreibt Staudinger einer Immobilisierung der Fadenmoleküle zu auf Grund ihres großen spezifisch wirksamen Volumens.

Messen wir nun die spezifische Viskosität von Natriumalginat in 2 NaOH bei Konzentrationen von ungefähr 0,3 g/dl können wir voraussetzen, daß das heteropolare Kolloid sich wie ein normales, homöopolares Fadenmolekül verhält, und die Gleichung Staudinger's anwenden:

$$n_{sp}/c = K_m \cdot M.$$

Hier ist n_{sp}/c die spezifische Viskosität für eine „grundmolare" Lösung, für Alginsäure 176 g/l, und K_m eine Konstante. Diese Viskositäts-Molekulargewichtskonstante sollte für eine bestimmte polymerhomologe Reihe spezifisch sein und könnte aus der polymerisierenden Einheit additiv berechnet werden. Eine solche Berechnung würde dieselbe Konstante für die Alginsäure geben wie für die Zellulose, $1{,}06 \cdot 10^{+3}$, denn die COOH-Gruppe wirkt nicht kettenverlängernd. Es scheint indessen einleuchtend, daß diese Gruppe ein Viskositätsinkrement fordert, und zwar wegen

ihres stark polaren Charakters, weshalb die Konstante experimentell festgelegt werden muß.

Um die glukosidische Bindung zwischen den Hexuronsäuremolekeln nachzuweisen, führten wir einen alkoholytischen Abbau der Alginsäure durch und isolierten zwei Fraktionen von Polyuronsäuremethylosiden, deren Molekulargewichte chemisch bestimmt wurden, und für die eine Fraktion auch kryoskopisch für den wasserlöslichen entsprechenden Methylester. Aus der spezifischen Viskosität dieser Fraktionen in 2 n NaOH erhielten wir zwei annähernde Bestimmungen der K_m-Konstante. Beide Fraktionen gaben den Wert $1{,}5 \cdot 10^{+3}$, also erheblich größer als die additiv berechnete Konstante. Ein analoges Verhältnis wurde von Staudinger bei der Polyakrylsäure gefunden[7]).

Unter Anwendung dieser experimentellen Konstante berechneten wir die Molekulargewichte unserer Alginsäurepräparate aus der spezifischen Viskosität ihrer Lösungen in 2 n NaOH zu ungefähr 15 000 mit Hauptvalenzketten von 80 Hexuronsäuremolekülen. Diese Werte sind natürlich unsicher und sind nur als eine Annäherungsbestimmung zu betrachten. Dies liegt auch daran, daß die Viskositätsgesetze der Systeme nicht eindeutig sind, worauf bereits hingewiesen wurde.

Zu beachten ist aber, daß die Viskositätsgesetze genau dieselben sind wie für die anderen hochpolymeren, polyionischen Systeme, wie etwa die Polyakrylate und Cupraminzellulosen. Es wird daher von Interesse sein, die Ergebnisse im Vergleich mit den Werten für die Molekulargewichte der Zellulose zu sehen, und zwar die Werte, die nach derselben Methode beim analogen System, Cupraminzellulose in NH_3 bestimmt worden sind. Wir finden dann, daß die Alginsäure von derselben Größenordnung ist wie eine mittlere technische Zellulose, etwa Bembergseide, mit einem Polymerisationsgrad von ungefähr 100 Hexoseeinheiten.

Ein solcher makromolekularer Aufbau der Alginsäure ist auch mit ihren physikalischen Eigenschaften wie Löslichkeit, Film- und Fadenbildungsvermögen und Röntgeninterferenzen in Übereinstimmung.

Die Pulverdiagramme der Alginsäure und ihrer Salze zeigten Interferenzringe, die bei den gesponnenen und gestreckten Fäden eine deutliche Segmentierung erfuhren, was einen Übergang zum Faserdiagramm andeutet[8]). Da es schwierig ist, eine vollkommene Orientierung zu erreichen, konnten die Diagramme noch nicht zu einer Bestimmung der Identitätsperiode dienen.

Eine Formulierung der Alginsäure als Hauptvalenzkette von der angegebenen Größenordnung wird auch durch die Löslichkeitsverhältnisse des Methylesters bestätigt. Durch Diazomethan erhielten wir eine Methylierung der COOH-Gruppe. Der entstandene Alginsäuremethylester war in Wasser unlöslich. Bei einer „mizellar" aufgebauten Substanz hätten wir bei dieser Bindung der dissoziierenden Gruppe eine tiefgreifende Änderung der physikalischen Eigenschaften erwarten können.

Experimenteller Teil.

Die Alginsäure wurde aus frischer Laminaria digitata gewonnen. Die Methode zur Herstellung ist früher beschrieben worden[9]). Präparat 1 enthielt ungefähr 1,3 Proz. Asche. Durch langdauerndes Waschen mit destilliertem Wasser (Dialyse) ließ sich der Aschengehalt bis 0,5 Proz. herunterbringen (Präparat 2).

Zur Herstellung der Lösungen wurde die Substanz mit destilliertem Wasser gequollen, in der äquivalenten Menge n/5 NaOH gelöst und entsprechend verdünnt. Für die Viskositätsmessung in Lösungen mit NaOH im Überschuß wurde die berechnete Menge NaOH zugegeben und die Viskosität einer entsprechend konzentrierten NaOH-Lösung ohne Alginsäure als Vergleich parallel gemessen.

Das Verhältnis zwischen den Ausflußzeiten der beiden Lösungen gibt dann die relative Viskosität. Die Messungen wurden mit Ostwald-Viskosimeter ausgeführt. Später wurde auch ein Höppler-Viskosimeter mit Ultrathermostat verwendet. Die Temperatur schwankte innerhalb 0,05 bzw. 0,01° C und die Ausflußzeiten wurden mit einer Genauigkeit von 0,1 Sek. bestimmt.

Viskosität der Na-Alginatlösungen bei verschiedenen p_H.

Es wurde zuerst in einem orientierenden Versuch die relative Viskosität einer neutralen Natriumalginatlösung und von schwach sauren und alkalischen Lösungen gemessen.

Es ergab sich ein Viskositätsmaximum in der Nähe des Neutralpunktes. Der Viskositätsverlauf wurde bei $p_H = 5$—9 näher verfolgt. Zu einer Alginsäuresuspension in destilliertem Wasser wurde Natronlauge zugesetzt bis zu $p_H = 5{,}4$, bei

[7]) H. Staudinger und Trommsdorf, Liebigs Ann. **502**, 201 (1933).

[8]) Kringstad und Lunde, Kolloid-Z. **83**, 202 (1938).

[9]) Siehe Fußnote 3.

welcher Konzentration die Alginsäure schon peptisierte. Beim Zusatz sehr kleiner Mengen Lauge wurde p_H allmählich bis zu $p_H = 8{,}4$ erhöht.

Tabelle I. Messungen mit Höppler-Viskosimeter. Temp. = 20,20° C, $t_{H_2O} = 90,2$ Sek. $c_{Alginsäure} = 0{,}376$ g/dl (Präparat 2).

p_H	t in Sek.	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c_{gdm}
5,40	196,5	2,137	1,137	54,5
6,02	218,4	2,374	1,374	65,6
6,45	238,0	2,587	1,587	76,0
7,07	238,5	2,590	1,590	76,5
7,45	226,0	2,456	1,456	70,1
7,90	211,3	2,301	1,301	62,3
8,38	200,4	2,178	1,178	56,5

Spezifische Viskosität einer neutralen Natriumalginatlösung bei steigender Verdünnung.

Tabelle II. Messungen mit Ostwald-Viskosimeter. Temp. = 20,0° C, $t_{H_2O} = 106{,}0$ Sek. Präparat 1.

$c_{Alginsäure}$ in g/dl	t in Sek.	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c_{gdm}
0,310	290,0	2,736	1,736	98,5
0,266	257,7	2,432	1,432	101,4
0,188	218,9	2,066	1,066	99,8
0,150	199,1	1,879	0,879	103,2
0,075	156,0	1,472	0,472	111,0
0,037	133,6	1,261	0,261	124,5
0,009	116,0	1,095	0,095	188,0

Die Ergebnisse in Tabelle I und II sind in den Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Tabelle III. Spezifische Viskosität des Natriumalginats in NaOH. Messungen mit Ostwald-Viskosimeter. Temp. = 20,0° C. Präparat 2.

NaOH Konz.	t_{NaOH}	$c_{Alginsäure}$ in g/dl	$t_{Alginsäure}$	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c (gdm)
0,1 n	107,8	0,324	265,6	2,464	1,464	79,5
0,2 n	109,5	0,302	222,1	2,029	1,029	60,0
0,5 n	115,0	0,299	183,4	1,595	0,595	35,0
1,0 n	125,2	0,315	183,1	1,463	0,463	25,9
1,5 n	135,1	0,300	188,3	1,394	0,394	23,1
2,0 n	152,0	0,311	212,8	1,400	0,400	22,7

Tabelle IV. Präparat 2 (dialysiert). (Höppler-Viskosimeter. Temp. = 20,72° C.)

0,0 n ($p_H = 7{,}4$)	88,1	0,290	179,3	2,038	1,038	63,2
0,1 n	90,3	0,304	147,1	1,629	0,629	36,4
0,5 n	97,5	0,343	145,5	1,429	0,429	25,2
1,0 n	108,5	0,307	146,4	1,348	0,348	20,0
1,5 n	120,6	0,310	163,7	1,357	0,357	20,3
2,0 n	136,4	0,316	185,4	1,358	0,358	20,0

Tabelle V. Präparat 3 (dialysiert). (Höppler-Viskosimeter. Temp. = 20,72° C.)

0,0 n ($p_H = 7{,}4$)	88,0	0,303	195,0	2,218	1,218	70,7
0,1 n	89,1	0,261	143,5	1,610	0,610	41,0
0,5 n	98,0	0,310	146,7	1,486	0,486	27,5
1,0 n	107,0	0,262	141,3	1,320	0,320	21,5
2,0 n	135,2	0,261	177,3	1,311	0,311	21,0

Spezifische Viskosität von Natriumalginat in 2n NaOH mit steigender Konzentration.

Tabelle VI. Präparat 1. Messungen mit Ostwald-Viskosimeter. NaOH = 152,0 Sek. Temp. = 20,0° C.

$c_{Alginsäure}$	$t_{Alginsäure}$	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c_{gdm}	
0,122	175,5	1,155	0,155	22,4	
0,311	212,8	1,400	0,400	22,7	
0,544	260,8	1,716	0,716	23,2	
1,021	382,1	2,514	1,514	26,1	
1,500	644,1	4,238	3,238	38,0	Unsicher, Werte schwank.
2,020	1,079	7,1	6,1	53	Unsicher

Tabelle VII. Präparat 2. Messungen mit Höppler-Viskosimeter. NaOH = 136,4 Sek. Temp. = 20,72° C.

$c_{Alginsäure}$	$t_{Alginsäure}$	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c_{gdm}	
0,120	155,2	1,138	0,138	20,3	
0,316	185,4	1,358	0,358	20,0	
0,491	213,8	1,568	0,568	20,5	
0,990	304,1	2,237	1,237	22,0	
1,797	684,7	4,798	3,798	37,2	Unsicher
1,982	758,4	5,560	4,560	40,5	Unsicher

Wir beobachten während dieser Messungen, daß schon bei Konzentrationen unterhalb 1 Proz. Alginsäure in 2 n NaOH die Lösungen eine Tendenz zum Koagulieren zeigten. Nach kurzem Stehen schieden sich Wolken aus, die langsam sedimentierten, was auf ein Aussalzen oder eine Dehydratation deutet. Bei diesen orientierenden Versuchen haben wir noch nicht die Gelegenheit gehabt, die Anomalien näher zu untersuchen, weshalb diese Erscheinung zu weiteren Studien berechtigt.

Bei kleineren Konzentrationen ist n_{sp}/c von der Konzentration annähernd unabhängig, wie aus Fig. 4 hervorgeht, und bei Messungen im Gebiet 0,2—0,3 g/dl können wir die Gleichung Staudinger's anwenden.

Bestimmung der K_m-Konstante aus der spezifischen Viskosität der Polyuronsäureglykoside. Alkoholyse der Alginsäure.

Durch 24stündiges Kochen mit absolutem Methylalkohol und Salzsäure (3 Proz.) wurde die Alginsäure unter gleichzeitiger Veresterung abgebaut. Nach Verseifen des Estergemisches mit 2 n NaOH enthielten die Präparate noch Methoxylgruppen, was auf eine alkoholytische Spaltung der Alginsäure hindeutet. Die Präparate wurden sorgfältig gewaschen und getrocknet und noch zweimal mit Wasser eingedampft, um Spuren von Alkohol zu entfernen. Darauf wurde eine Methoxylbestimmung nach Zeisel und Fanto durchgeführt.

0,2627 g Substanz gab 0,2647 g AgJ
$CH_3O = 13{,}4$ g/100 g

0,3230 g Substanz verbrauchte 4,60 ml n/10 NaOH
Säureäquivalent = 702

Nach der Verseifung:

0,13080 g Substanz gab 0,01155 g AgJ
$CH_3O = 1{,}16$ g/100 g

0,1696 g Substanz verbraucht 7,90 ml n/10 NaOH
Säureäquivalent = 214

Ein Methoxylgehalt von 1,16 Proz. entspricht bei glukosidischer Verkettung einem mittleren Polymerisationsgrad von 15 Hexuronsäureeinheiten.

Nach 72stündigem Kochen des Alkoholysegemisches gelang es, eine wasserlösliche Fraktion von Polyuronsäureestern zu isolieren. Die wässerige Lösung war neutral und die Fraktion somit vollständig verestert. Hier entstehen keine Schwierigkeiten auf Grund der Dissoziation wie bei den wasserlöslichen Salzen, und wir können sowohl eine physikalische wie eine chemische Molekulargewichtsbestimmung durchführen.

0,0421 g Substanz gab 0,0607 g AgJ
$CH_3O = 19{,}00$ g/100 g

0,1431 g Substanz in 19,72 g Wasser gab 0,015° (Beckmann)
Molekulargewicht 892
Polymerisationsgrad 4,6

Nach der Verseifung:

0,0920 g Substanz gab 0,0272 g AgJ
$CH_3O = 3{,}47$ g/100 g

Aus der letzten Bestimmung, 3,47 Proz. CH_3O-Gruppen, berechnen wir den mittleren Polymerisationsgrad zu 5,0 Hexuronsäureeinheiten und einem Molekulargewicht von 880, für den entsprechenden Ester 950, was in ziemlich guter Übereinstimmung mit der kryoskopischen Bestimmung ist. Diese Ergebnisse bestätigen somit, daß glukosidische Verkettung tatsächlich vorliegt und daß die Methoxylbestimmung zu einer annähernden Bestimmung der Kettenlänge der Moleküle dienen kann. Der Methylester eines Polyuronsäureglykosids mit der mittleren Molekülläge von 5 Hexuronsäureeinheiten fordert einen Methoxylgehalt von 18,95 Proz., was auch experimentell gefunden wurde (19,00 Proz.).

Durch Viskositätsbestimmungen bei diesen beiden Fraktionen unter den früher erwähnten Bedingungen in 2 n NaOH konnten wir zu zwei annähernden Bestimmungen der K_m-Konstante gelangen.

Tabelle VIII. Fraktion 1 hat $CH_3O = 1{,}16$ Proz. $M = 2760$ $n = 15$.
Fraktion 2 hat $CH_3O = 3{,}47$ Proz. $M = 880$ $n = 5$ ($M_{kryosk} = 820$).

	t in Sek.	c in g/dl	n_{rel}	n_{sp}	n_{sp}/c_{gdm}	$K_m = \frac{n_{sp}/c_{gdm}}{M}$
Fraktion 1	169,8	0,478	1,117	0,117	4,3	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$
Fraktion 2	156,7	0,423	1,031	0,031	1,3	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$
						$K_m = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$

Molekulargewicht der Alginsäure und der abgebauten Fraktionen.

Durch eine schwache Hydrolyse der Alginsäure und Fraktionieren der Hydrolyseprodukte isolierten wir 4 Fraktionen von Polyuronsäureketten, die eine polymerhomologe Reihe bilden müßten. Unter Verwendung der experimentellen K_m-Konstante berechneten wir die Molekulargewichte dieser Präparate und der Alginsäure aus den spezifischen Viskositäten in 2 n NaOH.

Tabelle IX.

	c in g/dl	t_{NaOH}	$t_{Alginsäure}$ in 2 n NaOH	η_{rel}	η_{sp}	η_{sp}/c	M	n
Fraktion 1	0,351	152,0	156,3	1,028	0,028	1,4	960	5
Fraktion 2	0,302	152,0	157,6	1,037	0,037	2,18	1450	8
Fraktion 3	0,400	152,0	163,7	1,077	0,077	3,38	2250	13
Fraktion 4	0,380	152,0	164,7	1,084	0,084	3,90	2660	15
Alginsäure 1	0,300	152,0	210,0	1,382	0,382	22,5	15000	84
Natriumalginat . . .	0,320	152,0	209,5	1,378	0,378	23,1	15400	79
Alginsäure 2	0,316	136,4	185,4	1,358	0,358	20,0	13300	75
Alginsäure 3	0,261	135,2	177,3	1,311	0,311	21,0	14000	79

Zusammenfassung.

Die Viskositätsgesetze der Lösungen von Natriumalginat in Wasser und in Natronlauge wurden untersucht. Das Verhalten der Lösungen bestätigte den makromolekularen Aufbau der Alginsäure, und die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Annahmen Staudinger's. Es sei darauf hingewiesen, daß die theoretischen Erklärungen nicht eindeutig sind, und da bisher noch keine erschöpfende Theorie der lyophilen Kolloide vorliegt, kann die Molekulargewichtsbestimmung nach Staudinger nur als eine annähernde Bestimmung angesehen werden. Nach dieser Methode und unter Verwendung einer experimentell ermittelten Konstante wurden die Molekulargewichte unserer Alginsäurepräparate bestimmt, und zwar wurde die gleiche Größenordnung wie die einer mittleren technischen Zellulose gefunden. Das Ergebnis steht mit den physikalischen Eigenschaften der Alginsäure und ihrer Verbindungen in Übereinstimmung. Die Ergebnisse müssen noch durch Messungen mit verschiedenen Estern der Substanz nachgeprüft und die elektrolytischen und osmotischen Eigenschaften weiter untersucht werden, denn die Alginsäure scheint eine sehr günstige Verbindung für das Studium der „Kolloidelektrolyte" zu sein.

* * *

Dem Direktor des Forschungslaboratoriums der Norwegischen Konservenindustrie, Herrn Dr. Gulbrand Lunde, bin ich für wertvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Mitteln des Statens Raastoffkomité ausgeführt.

Über den Einfluß des Fettgehalts im Kasein bei dessen Verwendung zur Herstellung von Kaltleimen.

Von E. Sauer und K. Hagenmüller. (Eingegangen am 28. März 1938.)

(Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

1. Kasein aus Magermilch.

Die Herstellung von Kasein aus Magermilch in Deutschland ist als eine Maßnahme zur Devisenersparnis zu betrachten.

Während früher Kasein aus dem Ausland bezogen wurde, hauptsächlich aus Argentinien und Frankreich, ist Deutschland heute dazu übergegangen, Kasein in immer größerem Umfang im Inland zu erzeugen.

Die zur Kaseinselbstversorgung erforderliche Magermilch steht zur Verfügung. Der deutsche Verbrauch von ca. 18000 t Kasein jährlich bedeutet einen Bedarf von etwa 0,6 Milliarden Liter Vollmilch, das sind nur $3^1/_2$ Proz. der deutschen Milchproduktion[1]).

In Anbetracht der hervorragenden Verwertungsmöglichkeit von Magermilch als Eiweißfutter in der Landwirtschaft ist es jedoch wün-

[1]) Nach anderen Angaben 5 Proz.

schenswert, andere Milchprodukte, für die bisher keine ausreichende Verwendung gefunden wurde, auf ihre Eignung zur Herstellung von Kasein zu prüfen.

In dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse bei der Buttermilch günstiger insofern, als sie zu Fütterungszwecken wegen ihres hohen Säuregehaltes nicht besonders geeignet ist. Anderseits wird, hauptsächlich in Norddeutschland, ein erheblicher Teil der Buttermilch zu Trinkzwecken verwendet, so daß für die Herstellung von Kasein aus Buttermilch nur einige milchwirtschaftliche Großbetriebe Süddeutschlands in Betracht kommen.

Die Preisentwicklung am deutschen Kaseinmarkt veranlaßt manche Industrien — dort wo es möglich ist — Kasein durch andere Eiweißstoffe zu ersetzen. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die Herstellung von Kaltleimen aus Sojamehl.

Es hat sich aber gezeigt, daß die Bindekraft dieser Leime diejenige der Kaseinleime nicht erreicht, so daß nach wie vor die Untersuchung anderer Eiweißquellen, wie sie uns z. B. in der Buttermilch zur Verfügung stehen und die bisher keine zweckentsprechende Verwendung gefunden haben, von größter Bedeutung ist.

Kasein hat, wie viele Proteine, deutlich saure Reaktion und kommt in der Milch anscheinend in Form eines Kalzium-Kaseinat-Komplexes vor. Er bildet ein Suspensionskolloid, für welches das Milchalbumin Schutzkolloid ist und die stets vorhandenen Zitrate, Phosphate und Rhodanide Peptisatoren sind.

Chemisch reines Kasein hat ein spezifisches Gewicht von 1,259, es stellt ein schneeweißes Pulver dar, welches etwas hygroskopisch ist. Es ist in Wasser, Alkohol und anderen neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in Wasser, welches Hydroxyde oder Karbonate der Alkalien oder Erdalkalien enthält.

Tabelle I. Analytische Konstanten des Milchsäurekaseins.

Gehalt des Kaseins an	Bezogen auf handelsübl. Kasein (10% Wassergeh.) Proz.	Bezogen auf wasserfreies Kasein Proz.
Eiweiß, mindestens . .	78	86,7
Wasser, höchstens . .	12	—
Asche, höchstens . . .	4	4,4
Fett, höchstens	3	3,3
Azidität von 1 g Kasein höchstens n/10 NaOH	12,5 ccm	13,9 ccm

Technisches Kasein ist hellgelb bis buttergelb. Sein Geruch ist schwach milchartig. Seine Zusammensetzung muß den in Tab. I angegebenen, vom Reichsausschuß für Lieferbedingungen aufgestellten Kennzahlen entsprechen.

Buttermilchkasein ist im Gegensatz zu Magermilchkasein fetthaltiger. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die einzelnen Teilchen weiß, undurchsichtig, während Magermilchkasein klare, durchsichtige Kristalle aufweist.

Es werden nach der Herstellung 2 Arten von Kasein unterschieden: Säurekasein und Labkasein.

Säurekasein wird entweder durch natürliche Säuerung (Milchsäure) oder durch künstlichen Säurezusatz (Schwefel- oder Salzsäure) aus der Magermilch abgeschieden und gewonnen.

Labkasein wird durch Zusatz von Kälberlab aus frischer oder haltbar gemachter Magermilch hergestellt. Es unterscheidet sich deutlich in seinen Eigenschaften von Säurekasein.

Man fällt mit einem der genannten Fällungsmittel das Kasein aus der Milch in Form von Quark, der sorgfältig gewaschen werden muß, er wird durch Pressung nach Möglichkeit entwässert und nach Zerkleinerung durch Trocknung bis zu einem gewissen Mindestgehalt von Wasser weiter befreit.

Der Rohquark enthält:

65—70 Proz. Wasser,
25—30 Proz. Kasein,
1 Proz. Fett,
2 Proz. Milchzucker,
1—2 Proz. Milchsäure.

Aus 1000 kg Vollmilch erhält man neben 100 kg Rahm (= 36 kg Butter), 900 kg Magermilch, aus denen 27 kg Kasein hergestellt werden können.

2. Kasein aus Buttermilch.

Buttermilch entsteht bei der Verarbeitung des Rahmes im Butterfaß. Aus 100 kg Rahm erhält man durchschnittlich 36 kg Butter und 64 kg Buttermilch, welche eine vom Milchfett eingeschlossene Magermilch darstellt, die durch intensivere Berührung mit diesem einen höheren Fettgehalt als Magermilch aufweist.

Die Zusammensetzung von Butter- und Magermilch geht aus Tabelle II hervor.

Der Fettgehalt von Buttermilch ist im Durchschnitt etwa $2^1/_2$mal so hoch wie bei Magermilch; dies tritt auch im Fertigprodukt in Erscheinung, insofern, als der Fettgehalt vollständig in das Kasein übergeht. Da die Magermilch nur 3 Proz.

Tabelle II.

Zusammensetzung	Magermilch Proz.	Buttermilch Proz.
Säuregrad n. Soxl.-Henkel	6,0	29,4
Milchsäure	0,13	0,66
Milchzucker	4,69	4,14
Kasein	3,18	2,77
Albumin	0,27	0,23
Fett	0,2	0,5

Kasein enthält, würde ein Gehalt von 0,1 Proz. Fett in ihr schon über 3 Proz. Fett im Kasein bedeuten, bei Buttermilch entsprechend über 7,5 Proz. Ein derart hoher Fettgehalt muß natürlich von bestimmtem Einfluß auf die Verwendungsmöglichkeit des Kaseins sein.

Die Württ. Milchverwertung A.-G. in Stuttgart führte dankenswerterweise einige Großversuche zur Verarbeitung von Buttermilch auf Kasein durch. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, daß die Herstellung von Kasein aus Buttermilch höhere Temperaturen erfordert, als wenn Magermilch Ausgangsprodukt ist. Bei einer Temperatur von 60° C und einem Säuregrad von 29,4 nach Soxl.-Henkel wurde ein Niederschlag erhalten, der gewaschen, abfiltriert und durch Pressen so weit als möglich vom Wasser bzw. anhaftender Molke befreit wurde.

Die Trocknung geschah bei einer Temperatur von 50—60° C und lieferte ein Produkt, das in einer Schlagkreuzmühle griesförmig gemahlen wurde.

3. Analytische Untersuchung von Buttermilchkasein, insbesondere Bestimmung des Fettgehalts.

Es herrscht in Fachkreisen die Meinung, daß ein Fettgehalt die Bindekraft von Leimen nachteilig beeinflusse. Es war also zu erwarten, daß ein derart stark fetthaltiges Material wie das Buttermilchkasein für die Herstellung von Leimen durchaus unbrauchbar sein würde. Man konnte daran denken, etwa durch Extraktion die Hauptmenge des Fetts zu entfernen. Ein solches Verfahren wäre jedoch kostspielig und jedenfalls nur bei Verarbeitung sehr großer Mengen lohnend.

Da jedoch keinerlei zuverlässige Angaben über den Einfluß des Fettgehalts auf die Klebkraft von Leimen vorliegen, wurde versucht, direkt aus dem stark fetthaltigen Material Kaltleime herzustellen.

Sehr wichtig war es hierbei, über einen brauchbaren Maßstab für die Bewertung der hergestellten Präparate zu verfügen. Insbesondere waren natürlich vergleichende Untersuchungen mit bekannten Produkten von einwandfreier Güte auszuführen.

In Deutschland wurden vom Reichsausschuß für Lieferbedingungen (RAL.) beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit (RKW.) Prüfverfahren für Milchsäurekasein und pulverförmige Kaseinkaltleime ausgearbeitet, welche die Grundlage für die folgenden Versuche gegeben haben.

Sehr wertvolle Arbeit wurde auch in Amerika geleistet. Hier wurden umfangreiche Versuche im „Forest Products Laboratory" ausgeführt, wo 300 verschiedene Sorten Kasein auf ihre Eignung zur Herstellung von Kaltleimen untersucht wurden. Besondere Bedeutung wurde der Messung der Zerreißfestigkeit beigelegt, da sie bis heute die einzige Grundlage einer Qualitätsbeurteilung bildet.

Für die Untersuchung wurden zwei von der Württ. Milchverwertung A.-G. hergestellte Buttermilchkaseine verwendet, die nachstehend als B.M.-Kasein I und II bezeichnet sind.

Die Eigenschaften von Kasein werden stark von zahlreichen Einzelheiten des Herstellungsverfahrens beeinflußt, so von der Natur der Säure oder des Enzymes, womit die Milch gefällt wurde, von der Fällungs- und Trocknungstemperatur. Daraus folgen so bedeutsame Veränderungen des Fertigproduktes, daß man eine analytische Untersuchung des Kaseins mindestens auf Wasser-, Asche-, Eiweiß-, Säure- und Fettgehalt ausdehnen muß. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine Sorte Kasein, welche für einen bestimmten Verwendungszweck wertvoll ist, für einen anderen ungeeignet sein kann.

Für die vorliegende Untersuchung war es vor allem wichtig, über ein zuverlässiges Verfahren zur Fettbestimmung zu verfügen. Die vielfach noch übliche Methode der Extraktion nach Soxhlet mit Petroläther oder Äther liefert, namentlich bei nicht feinst zerkleinertem Kasein, ungenügende Resultate. Sie gibt, wie alle anderen, mit Fettlösungsmitteln arbeitenden Methoden sozusagen nur das abwaschbare Fett. Marcusson und Piccard[2]) haben vorgeschlagen, das Kasein vor der Extraktion mit Quarzsand fein zu zerreiben.

Gottlieb[3]) hat für die Fettbestimmung in der Kuhmilch ein Verfahren bekannt gegeben, das ausgezeichnete Resultate liefert, aber nur bei frischer Kuhmilch. Es versagt schon bei

[2]) Marcusson und Piccard, Chemiker-Ztg. **1927**, 104.

[3]) Gottlieb, Landw. Versuchsstation **40**, 6 (1892).

kondensierter Milch. Das Verfahren beruht darauf, das Kasein durch Ammoniak in Lösung zu bringen und aus dieser Lösung das Fett durch ein Alkohol-Äthergemisch abzutrennen.

Dagegen wendet Ulex[4]) ein, daß im Kasein das Fett teilweise als Fettsäure vorhanden sei, die mit dem Ammoniak eine Seife bilde und sich so der quantitativen Bestimmung entziehe.

Ulex hält daher die Methode von Ratzlaff[5]) für die einzig zuverlässige: 5 g Kasein werden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 in einem Kölbchen auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach der Abkühlung gießt man die Lösung in ein Gottlieb-Röse-Rohr und spült das Kölbchen zuerst mit 10 ccm Wasser und dann mit 10 ccm Alkohol nach, die ebenfalls in die Röhre gegossen werden. Das Ganze wird gut durchgeschüttelt. Dann werden 50 ccm Petroläther, mit denen wiederum das Kölbchen nachgespült wurde, zugegeben und nochmals durch vorsichtiges Schütteln vermischt. Nach vollständiger Trennung der Schichten liest man die Höhe der Petrolätherschicht ab und bestimmt in einem abgemessenen Volumen derselben den Fettgehalt durch Verdunsten des Lösungsmittels.

Demgegenüber halten Höpfner und Jaudas[6]) die Methode von Ratzlaff wissenschaftlich nicht für einwandfrei. Nach ihren Erfahrungen gibt die Methode Ratzlaff ungenaue Resultate, da sowohl ein Teil der Milchsäure, als auch gewisse Mengen von Eiweißabbauprodukten, welche in technischen Kaseinen stets vorhanden sind, fälschlich als Fett mitbestimmt werden. Beim Behandeln der sehr labilen Eiweißstoffe mit konzentrierten Säuren, besonders bei etwas längerem Erwärmen, werden stets, wenn auch in wechselnden Mengen, äther- und alkohollösliche Abbauprodukte derselben erhalten. Es kommt bei dieser Methode auch sehr darauf an, wie lange das Kasein mit der konzentrierten Säure erhitzt und wie weit das ursprüngliche Volumen der Salzsäureflüssigkeit eingeengt wird, dementsprechend ist auch der Gehalt an alkohol- und ätherlöslichen, nicht fettartigen Substanzen.

Da in den Prüfverfahren für Milchsäurekasein nach RAL. 093 C zur Bestimmung des Fettgehaltes die Methode von Ratzlaff vorgeschlagen ist, wurden einige Analysen nach diesem Verfahren ausgeführt und in weiteren Versuchen auch andere Lösungsmittel mit herangezogen.

[4]) Ulex, Chemiker-Ztg. **1925**, 641.

[5]) Ratzlaff, Z. analyt. Chem. **33**, 186 (1894); Milchztg. **32**, 65 (1903).

[6]) Höpfner und Jaudas, Chemiker-Ztg. **1926**, S. 325.

Schon Ettore Molinari[7]) hat betont, daß der zu verwendende Äther alkoholfrei sein müsse, weil sonst außer dem Fett noch andere Substanzen in die Ätherlösung gehen. Molinari wäscht deshalb den zu verwendenden Äther mit ein bis zwei Zehntel seines Volumens Wasser.

In Tabelle III sind die Analysenergebnisse der modifizierten Ratzlaff'schen Methode wiedergegeben. Man ersieht daraus, daß der Fettgehalt bei Anwendung eines Gemisches von Alkohol + Äther + Petroläther am höchsten, bei Anwendung von Äther + Petroläther geringer und bei Verwendung von Äther allein am geringsten gefunden wird. Diese Tatsache findet in der obigen Annahme ihre Erklärung, daß gewisse Eiweißstoffe, welche in der Milch und im Ei vorkommen und als Viteline bezeichnet werden, in Alkohol und Petroläther mehr oder weniger löslich sind.

Es war zu vermuten, daß auch andere Fettlösungsmittel, wie Trichloräthylen, zu dieser

Tabelle III. Bestimmung des Fetts im Kasein (B.M.-Kasein I).

Nr.	Lösungsmittel	Einwaage g	Fettgehalt Proz.
1	Alkohol+Äther +Petroläther	5,0	8,5
2		5,0	8,4
3		1,0	7,9
4		1,0	7,6
5		1,0	8,3
6		1,0	8,0
		Mittelwert:	8,1
7	Äther+Petroläther	1,0	7,7
8		1,0	7,6
9		1,0	7,3
10		1,0	7,7
11		5,0	7,4
12		5,0	7,5
		Mittelwert:	7,5
13	Äther	1,0	7,2
14		1,0	7,6
15		1,0	7,4
16		1,0	7,3
17		1,0	7,5
18		1,0	7,3
		Mittelwert:	7,4
19	Trichloräthylen	1,0	9,2
20		1,0	9,3
21		10,0	7,6
22		10,0	7,4
23		5,0	7,4
24		5,0	7,5
		Mittelwert (21—24):	7,5

[7]) Ettore Molinari, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2204 (1891); Z. analyt. Chem. **30**, 728 (1891).

Bestimmung geeignet sind, zumal dessen Verwendung bei Fettbestimmungen von eiweißhaltigen Nahrungsmitteln einwandfreie Resultate liefert.

In Tabelle III sind gleichzeitig auch Analysenergebnisse unter Verwendung von Trichloräthylen wiedergegeben. Sie zeigen, daß dieses Lösungsmittel zur Fettbestimmung im Kasein mit Vorteil verwendbar ist, sofern man von einer Einwaage von mindestens 5 g Kasein ausgeht.

Der Vorzug der Methode besteht darin, daß die Trennung der Schichten weniger Zeit beansprucht, da diese ohne Zuhilfenahme eines Gottlieb-Röse-Rohres in einem gewöhnlichen Scheidetrichter möglich ist. Eine vollständige Extraktion des Fettes ist bei der ursprünglichen Methode Ratzlaff nur durch kräftiges Schütteln zu erzielen, wodurch Emulsionsbildung eintritt, welche eine rasche Trennung der beiden Schichten verhindert. Im Gegensatz dazu gestattet die Trichloräthylenmethode, das Lösungsmittel durch einfaches Erhitzen am Rückflußrohr vollständig auszunützen. Im Vergleich mit Äther und Petroläther spielen auch die geringeren Kosten des Lösungsmittels eine Rolle. Die Methode wird zweckmäßigerweise in folgender Weise ausgeführt:

In einem 200 ccm Erlenmeyerkolben wägt man 5—10 g Substanz ab. Diese schließt man mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure durch Erhitzen solange auf, bis eine braungefärbte Lösung vorliegt. Nach Abkühlung werden 100 ccm Trichloräthylen zugesetzt und 5 Minuten am Rückflußrohr zum schwachen Sieden erhitzt. Nach vollkommenem Erkalten gibt man die Mischung in einen Scheidetrichter und trennt die untenstehende Trichloräthylenlösung von der salzsäurehaltigen Flüssigkeit ab. Zur Erzielung einer blanken Fettlösung ist eine Filtration durch Kieselgur zweckmäßig. Die Lösung wird in einer gewogenen Glasschale abgedampft und darin das Fett bestimmt.

Tabelle IV. Zusammensetzung von Buttermilchkasein und anderen Kaseinen.

Bestandteile	Normen d. RAL.	B.M.-Kasein I	Kasein Merck	Arg. Kasein	Frz. Kasein
Eiweiß	mind. 78 Proz.	78,46 Proz.	—	79,3 Proz.	79,8 Proz.
Wasser	höchst. 12 Proz.	5,63 Proz.	8,5 Proz.	10,2 Proz.	10,0 Proz.
Asche	höchst. 4 Proz.	2,72 Proz.	—	3,0 Proz.	3,0 Proz.
Fett	höchst. 3 Proz.	7,4 Proz.	2,5 Proz.	3,3 Proz.	2,3 Proz.
Azidität, n/10 NaOH	höchst. 12,5 ccm	7,7 ccm	—	11,8 ccm	10,7 ccm

In Tabelle IV sind die Untersuchungsergebnisse für Buttermilchkasein und vergleichsweise auch für drei andere Kaseinsorten zusammengestellt; die Normzahlen des RAL. für Säurekasein sind nochmals beigefügt. Es zeigt sich, daß das untersuchte Buttermilchkasein den Anforderungen der Normen durchaus entspricht mit Ausnahme des Fettgehalts, der erheblich höher ist.

4. Herstellung bestimmter Kaseinleimtypen.

Lösungen von Kasein in Alkalien von hinreichender Dickflüssigkeit kann man als Leim verwenden. Durch Veränderung des Verhältnisses zwischen Kasein und Wasser bzw. zwischen Kasein und Alkali bei gleichem Wassergehalt kann man jeden gewünschten Flüssigkeitsgrad zwischen dünner Lösung und fast breiartiger Konsistenz herstellen.

Derartige Kaseinleime bilden reversible Kolloide: sie geben Gele, wenn das Wasser verdunstet, bei erneuter Zufuhr von Wasser nehmen sie wieder den Solzustand an. Das am meisten verwendete Alkali ist Natriumhydroxyd, auch Ammoniak ist verwendbar und bietet gewisse Vorteile, sei es, daß man mit einer Mindestmenge von Kasein eine hohe Viskosität erreichen will, sei es, daß man die Hydrolyse möglichst verringern will.

Wenn man von einer bestimmten Kaseinart ausgeht, kann man Leim von etwa gleicher Konsistenz nach einer der Vorschriften 1—3 (Tab. V) herstellen. Man läßt das Kasein in Wasser quellen. Die Quelldauer hängt stark von der Mahlfeinheit und der Trocknungstemperatur des Kaseins ab.

Die erwähnten Kaseinleime vom Typ 1—3 und ähnlicher Zusammensetzung haben den Nachteil, daß sie nur als naßgemischte Leime Anwendung finden können. Natriumhydroxyd ist so stark hygroskopisch, daß es praktisch unmöglich ist, einen Leim, der solches enthält, ohne Wertminderung aufzubewahren. Man kann aber das Alkali auf verhältnismäßig einfache Weise indirekt einführen. Man braucht nur in Typ 1 oder 2 das Natriumhydroxyd durch äquivalente Mengen von Kalziumhydroxyd und ein Natrium-

salz zu ersetzen, welches mit diesem unter Bildung von Natriumhydroxyd reagiert. Hierzu ist jedes Natriumsalz verwendbar, vorausgesetzt, daß seine Säure mit Kalziumion ein verhältnismäßig unlösliches Salz bildet, daß es ferner nicht hygroskopisch ist und weder mit dem Kalk, noch mit dem Kasein reagiert, solange die Mischung trocken bleibt. Ein derartiger Leimtyp entspricht der Vorschrift 4 (Tabelle V). Als Natriumsalz kann das Karbonat, Phosphat oder Fluorid Verwendung finden.

Um Kaseinleime wasserunlöslich zu machen, das Kaseingel also in irreversible Form überzuführen, sind hauptsächlich zwei Wege bekannt: einerseits die Behandlung mit Formaldehyd, anderseits die Umwandlung des Alkalikaseinats in das Kaseinat eines Erdalkalimetalls oder Schwermetalls. Fast ausschließlich bildet Kalziumkaseinat die Basis aller wasserbeständigen Kaseinleime.

Die Maximalmenge Alkali, die unter Bildung von Kaseinaten reagiert, wird im allgemeinen $180 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalent je 1 g Kasein angegeben. Wenn man aber einen Leim erzeugen will, der genügend wasserbeständig ist, muß ein Mehrfaches dieser Menge an Kalziumhydroxyd zugesetzt werden. Typ 5 (Tabelle V) gibt ein Beispiel eines Leims mit irreversibler Gelbildung.

Tabelle V.
Verschiedene Typen von Kaseinleimen.

1. Kaseinleim (NaOH):				
Kasein	100	g		
Wasser	300	g		
NaOH	8,0	g	= 0,2	Äquivalent.
2. Kaseinleim (NaOH):				
Kasein	100	g		
Wasser	600	g		
NaOH	4,0	g	= 0,1	Äquivalent.
3. Kaseinleim (NH_3):				
Kasein	100	g		
Wasser	600	g		
NH_3, 28 Proz.	13	ccm		
4. Kaseinleim (NaOH indirekt):				
Kasein	100	g		
$Ca(OH)_2$	7,4	g	= 0,2	Äquivalent.
Na-Salz			0,2	Äquivalent.
5. Kaseinleim (unlöslich):				
Kasein	100	g		
$Ca(OH)_2$	30	g	= 0,8	Äquivalent.
Na-Salz			0,27	Äquivalent.

5. Die Einwirkung des Alkalis auf das in Kaseinleimen enthaltene Fett.

Bei der Untersuchung war zu prüfen, ob die Alkalikonzentration der Kaseinleime genügt, um in der Kälte eine Verseifung von Fett herbeizuführen.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß der Alkaligehalt der Kaseinleime in der Kälte eine Verseifung des Neutralfetts verursacht, was auch an Hand zahlreicher Versuche nachgewiesen wurde.

Es ist nun nicht anzunehmen, daß in Buttermilchkasein nur unverseiftes Fett enthalten ist, sondern wahrscheinlich auch ein gewisser Fettsäuregehalt, da die meisten Fette beim Aufbewahren, besonders wenn Licht und Luft Zutritt haben, zur Abspaltung von Fettsäuren geneigt sind.

Bestimmung von Neutralfett neben Fettsäure. Die Bestimmung von Neutralfett neben freier Fettsäure wurde in der Weise durchgeführt, daß zunächst nach dem oben beschriebenen Verfahren die Summe beider ermittelt wurde. Dann wurde in einer zweiten Probe aus der wässerigen Kaseinlösung nach Zusatz von Natriumhydroxyd in der Kälte das Neutralfett mit Äther ausgeschüttelt. Die Fettsäuren bilden mit dem Alkali Seifen, ohne daß bei der geringen Alkalikonzentration in der Kälte das Neutralfett angegriffen wird. Die Natronseifen sind in Äther nicht löslich.

10 g Buttermilchkasein ließ man in einem 100 ccm Becherglas mit 30 ccm destilliertem Wasser $^1/_4$ Stunde lang quellen. Dann wurden 0,8 g Natriumhydroxyd zugesetzt, worauf bis zur vollständigen Auflösung gerührt wurde. Dann wurden noch einmal 30 ccm destilliertes Wasser zugefügt. Ein Teil der konzentrierten Natriumkaseinatlösung wurde in einem Schüttelzylinder mit Äther ausgeschüttelt und in dieser Lösung das Fett in bekannter Weise bestimmt.

Die freie Fettsäure ergibt sich als Differenz.

Buttermilchkasein, B. M. I:	
Gesamtfett (nach Tab. III)	7,5 Proz.
Neutralfett	6,0 Proz.
freie Fettsäure	1,5 Proz.

In ähnlichen Bestimmungen an gealterten Kaseinen wurde, wie zu erwarten war, ein höherer Fettsäuregehalt festgestellt.

Die Hauptmenge des Gesamtfetts, das in Kaltleimen, die aus Buttermilchkasein hergestellt sind, enthalten ist, besteht also aus Neutralfett und wird nicht verseift. Ein weiterer Anteil des Gesamtfettes ist als freie Fettsäure wahrscheinlich schon von vornherein vorhanden und geht natürlich bei der alkalischen Behandlung in die entsprechende Seife über.

Diese Kaseinleime enthalten also durchschnittlich etwa 6 Proz. Neutralfett und 1 bis 2 Proz. Alkaliseife.

Die besonders störenden freien Fettsäuren können infolge des in den Kaltleimen immer vorhandenen freien Alkalis als solche überhaupt nicht auftreten.

Der geringe Seifengehalt bewirkt, daß das gleichzeitig vorhandene Neutralfett leicht emulgiert wird und sich gleichmäßig verteilt. Schon ein sehr geringer Seifengehalt setzt die Oberflächenspannung ganz erheblich herab und unterstützt die Emulsionsbildung.

Auch an anderer Stelle wurde die Beobachtung gemacht, daß ein bestimmter Seifengehalt im Leim erwünscht ist. So werden gewissen Malerleimen, welche aus Stärkeprodukten hergestellt werden, vor dem Aufschluß mit Natronlauge Harze zugesetzt, die ja nichts anderes als freie Fettsäuren darstellen, die mit dem Alkali dann unter Seifenbildung reagieren. Der Seifengehalt erweist sich also nicht als schädlich, sondern ist im Gegenteil für bestimmte Eigenschaften der Kaltleime sogar förderlich.

6. Prüfung der Bindekraft von Kaseinleimen.

Es blieb noch festzustellen, ob der Gehalt an Neutralfett im Buttermilchkasein, der in der untersuchten Probe 6,02 Proz. betrug, für dessen Verwendung in der Kaltleimindustrie störend ist. Diese Frage konnte nur durch Zerreißfestigkeitsmessungen entschieden werden.

Die direkte Probe zur Prüfung der Klebkraft von Leimen weist eine Streuung der Einzelwerte von 10—20 Proz. auf, es wird daher das Mittel von mindestens 10 Versuchen genommen. Geprüft wird nach folgenden Verfahren:

a) Fugenfestigkeit bei Hirnholzverleimung.
b) Zugfestigkeit geschäfteter Proben (Schrägverleimung).
c) Scherfestigkeit von Sperrholzproben.

Die Verfahren b) und c) sind zur Prüfung von Kaseinleimen vom RAL. vorgeschrieben.

a) Hirnholzverleimung mit B. M.-Kaseinleim. Die Hirnholzleimung wird im staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem nach Rudeloff[8]) mit Probekörpern aus Rotbuche von einem Querschnitt 5×10 cm ausgeführt; je zwei Probekörper werden mit den Hirnflächen kreuzweise verleimt, so daß eine Leimfläche von 25 qcm entsteht. Nach E. Sauer werden kleinere Probekörper von 5,25 bzw. 1,0 qcm Leimfläche benutzt.

Für die vorliegenden Versuche wurden Probestäbe von 1 qcm Querschnitt aus ungedämpfter Rotbuche angewendet. Aus B.M.-Kasein I, argentinischem Kasein und französischem Kasein wurde je nach dem gleichen Typ (Tabelle VI, Spalte 2) ein Kaltleim hergestellt und je 10 Probekörper verleimt. In Spalte 5 der gleichen Tabelle sind die Werte der Zerreißfestigkeit wiedergegeben. Diese sind bei B.M.-Kasein, trotz des hohen Fettgehaltes, denjenigen der beiden andern Kaseinsorten vollkommen gleichwertig und kennzeichnen in allen drei Fällen eine hervorragende Bindekraft.

Tabelle VI. Fugenfestigkeit bei Hirnholzverleimung.

Art des Kaseins	Zusammensetzung des Leims	Preßdruck	Preßdauer	Zerreißfestigkeit
1. B.M.-Kasein I	je 10,1 g Kasein, 0,89 g NaOH, 30,0 g Wasser	10 kg/qcm	4 Stdn.	117 kg/qcm
2. Argent. Kasein		10 kg/qcm	4 Stdn.	117 kg/qcm
3. Franz. Kasein		10 kg/qcm	4 Stdn.	112 kg/qcm

b) Geschäftete Zugproben mit B.M.-Kaseinleim. Für die Versuche dienen Probestäbe aus Kiefernholz von 30 mm Breite, 10 mm Dicke. Die Stäbe werden schräg durchsägt, so daß eine Schnittfläche 30×40 mm entsteht. Die geleimten Stäbe werden unter normalem Zwingendruck 12 Stunden der Trocknung überlassen, in einem Raum von ca. 65 Proz. Luftfeuchtigkeit 6 Tage gelagert und dann der Zerreißfestigkeitsprobe unterworfen. Nach Vorschrift des RAL. wird die Prüfung in trockenem Zustand, nach 24stündiger Wässerung und nach Wässern und Wiedertrocknen vorgenommen.

Tabelle VII.

Zerreißfestigkeit geschäfteter Proben	I. Norm d. RAL. kg/qcm	II. B.M.-Kasein I kg/qcm
Lufttrocken	55	100
Naß	20	39
Wiedergetrocknet	50	86

Die gefundenen Werte liegen wesentlich über den gestellten Anforderungen.

[8]) Rudeloff, Mitt. d. Materialprüfungsamtes 1918, H. 1 und 2.

c) Scherfestigkeit von mit B.M.-Kaseinleim hergestellten Sperrholzplatten. Nach Vorschrift des RAL. wurden Sperrholzplatten aus je drei Birkefurnierblättern hergestellt und daraus die Prüfstäbe für die Zerreißproben geschnitten. Die Leimfläche beträgt je 2,5 qcm. Die Zerreißversuche wurden vorschriftsmäßig mit trockenen und nassen Prüfstäben durchgeführt. Es ergaben sich die Werte nach Tab. VIII.

Tabelle VIII.

Art des Leims	Zusammensetzung des Leims	Preßdruck	Preßdauer	Zerreißfestigkeit
	A. trocken:			
1. B.M.-Kasein	je 100 g Kasein, 15 g NaF, 25 g $Ca(OH)_2$, 300 g Wasser	15 kg/qcm	8 Stdn.	53,3 kg/qcm
2. Arg. Kasein		15 kg/qcm	8 Stdn.	45,7 kg/qcm
3. Franz. Kasein		15 kg/qcm	8 Stdn.	48,7 kg/qcm
	B. naß:			
1. B.M.-Kasein	wie oben	15 kg/qcm	8 Stdn.	15,9 kg/qcm
2. Arg. Kasein	wie oben	15 kg/qcm	8 Stdn.	10,6 kg/qcm
3. Franz. Kasein	wie oben	15 kg/qcm	8 Stdn.	14,4 kg/qcm

Auch hinsichtlich der Scherfestigkeit genügt das B.M.-Kasein durchaus den Anforderungen.

Zusammenfassung.

1. Die Analyse von Buttermilchkasein zeigte im Vergleich zu ausländischem Milchsäurekasein nur beim Fettgehalt einen wesentlichen Unterschied, da dieser bei ersterem im Mittel 6 Proz. und bei letzterem 3 Proz. beträgt.

2. Die Fettbestimmung in alkalischer Lösung ermöglichte eine gleichzeitige Erfassung des Gehalts an freier Fettsäure neben Neutralfett im Kasein.

3. Ein Seifengehalt in Kaseinleimen, der durch die Anwesenheit von Fettsäure im Buttermilchkasein bedingt ist, wirkt nicht störend, sondern ist geradezu erwünscht.

4. Die verhältnismäßig hohe Neutralfettmenge, die durch die Herkunft des Buttermilchkaseins bedingt ist, wird durch den geringen Seifengehalt emulgiert und ist in feinster Verteilung ohne Nachteil auf die Verwendungsmöglichkeit des Buttermilchkaseins in der Kaltleimindustrie.

5. Durch Zerreißfestigkeitsmessungen wurde nachgewiesen, daß in jedem Fall die vom Reichsausschuß für Lieferbedingungen vorgeschriebenen Festigkeiten auch von Kaltleimen aus Buttermilchkasein erreicht werden.

6. Diese Feststellung ist bei einem eventuellen Rohstoffmangel von Bedeutung, der dann eintreten könnte, wenn Magermilch wegen ihres Eiweißgehaltes ausschließlich der menschlichen oder tierischen Ernährung vorbehalten bliebe.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Chemische Eigenschaften von Aerosolen.

Von Raphael Ed. Liesegang. (Eingegangen am 11. April 1938.)

(Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.)

18 Millionen Kubikmeter Gestein wurden 1883 beim Ausbruch des Krakatau in Staub verwandelt und in die hohe Atmosphäre geschleudert. Bis 1889 haben sich die dadurch veranlaßten besonders prächtigen Morgen- und Abendröten sowie leuchtende Nachtwolken gezeigt. Es würde langweilen, sollten die Mineralien und organischen Stoffe aufgezählt werden, die in dem so entstandenen Aerosol zu vermuten waren. Und für eine Chemie des gesamten Aerosols wäre dieses doch ganz unvollkommen. Denn auch Stürme führen vieles hoch. Wald- und Steppenbrände, die Verfeuerung der Kohle bringen wieder andere Stoffe. Aus verspritztem Meerwasser bilden sich Salzkriställchen. Auch aus dem Weltenraum kommt etwas, wenn auch der jährliche Fall auf einen Quadratkilometer auf nur 6 g geschätzt wird. Besonders die ultraviolette Strahlung der Sonne, die radioaktive Strahlung der Erde und die Höhenstrah-

lung bringen chemische Umwandlungen von Luftbestandteilen oder Ionisierungen[1]), die zur Verdichtung von Dämpfen und auch zur Aerosol-Bildung führen.

Es sind also außerordentlich viele verschiedene Bestandteile zu erwarten. Fast wäre es einfacher jene Elemente aufzuzählen, die bisher im Schrifttum nicht genannt worden sind. Der Witz von einer „Germanisierung" Englands möge das sinnfällig machen: Englands Steinkohle enthält nachweisbare Mengen von Germanium. Bei der jährlichen Verfeuerung von 100 Millionen Tonnen Steinkohlen gehen 2000 Tonnen des sehr seltenen Elements als Aerosol in die Luft. Und da es mit dem Gallium ebenso ist, denkt man an eine Gewinnung dieser Elemente für industrielle Zwecke[2]). Das wird allerdings schwieriger sein wie die Verhinderung einer Anreicherung der Atmosphäre an Braunkohlenstaub. Was die Entstaubungsanlagen der Technik dem Aerosol vorbehalten können, ergibt sich daraus, daß drei norddeutsche Braunkohlenwerke jährlich 2 Millionen Tonnen Staub aus den Brüden der trocknenden Braunkohle gewinnen[3]). Ohne solche Entstaubung würde das Aerosol viel dichter sein.

Gold gehört zu den wenigen Elementen, die als Bestandteile von Aerosolen bisher nicht genannt worden sind. Es ist wohl nur deshalb so, weil man bisher die Feinmethoden von Noddack noch nicht auf die Aerosole angewandt hat. Würde aber ein Krakatau am Witwatersrand ausbrechen, so könnten wir gleich Danae einen Goldnebel erleben.

Einfach zusammengesetzt sind jene Aerosole, die Gerhard Jander, Thiessen u. a. zu ihren wissenschaftlichen Untersuchungen benützt haben. Ihnen an die Seite könnte der Rauch aus Magnesiumoxyd gestellt werden, der bei einer Blitzlichtaufnahme entsteht. Sehr verwickelt ist dagegen die Chemie des Tabakrauchs. Die jetzt deutsche Tabak-Regie in Wien hat neuere Aufklärungen darüber erbracht: Der zu Zigaretten verwendete Orienttabak ist aschearm und gibt einen sauren Rauch. Die festen und flüssigen Bestandteile desselben bestehen zu mehr als der Hälfte aus Harzen und Harzsäuren. Diese verlocken auch zum Inhalieren. Im Gegensatz dazu gibt der zu Zigarren verwendete aschereiche Tabak einen basischen Rauch. Nikotin und andere Stoffe verhalten sich ebenfalls im Rauch der Tabaksorten verschieden.

Die Versuche, die A. Wenusch[4]) mit einer gläsernen Pfeife gemacht hat, sind auch lehrreich für das Verhalten mancher anderer Aerosole. Dicht bei der Glutzone ist kein Rauch, sondern Dampf vorhanden. Erst in einigem Abstand, wo die Temperatur auf 300° gesunken ist, tritt Rauch auf. Der verschwindet örtlich wieder, wenn man eine Stelle des Pfeifenrohrs auf über 300° erhitzt.

Man hört noch immer den Ausdruck „Kathodenzerstäubung". In Wirklichkeit ist es keine Zerstäubung, sondern eine Kondensation des erst dampfförmigen zu kolloiden Teilchen, ganz ähnlich wie beim Tabakrauch.

Allgemeinere Bedeutung für viele Aerosole besitzt auch der Unterschied im Aussehen des Hauptrauchstroms, der den Mund des Rauchers verläßt und dem des bläulichen Nebenstroms. Der Hauptstrom ist dichter und weißer. Die Teilchen haben sich mit einer Wasserhülle bedeckt.

Ohne solche Wasserhüllen würden die künstlichen Aerosole, die man zur Vernebelung der Städte benützt, ein zu geringes Deckungsvermögen haben. Deshalb bevorzugt man hygroskopische Stoffe, die durch Detonation oder Verbrennung verteilt werden: Chloride des Zinns, Titans, Schwefels, Siliziums oder Schwefeltrioxyd. Eines der ersten zur Vernebelung benutzten Aerosole entstand durch Verbrennen von weißem Phosphor. Das entstehende Phosphorpentoxyd ist besonders hygroskopisch. Bei anderen Stoffen kommt die Hydrolyse des Solteilchens durch die Wasserhülle als Dichtigkeitsvermehrer hinzu. Bei ganz trockner Luft kann diese Nebelbildung ausbleiben.

Der Rauch der Feuerungen kann bei der Herstellung photographischer Schichten sehr störend wirken. Es entstehen Flecken, die viel größer sind als die Rauchteilchen selber. Von diesen Teilchen aus verbreitern sich auf dem Diffusionsweg lösliche Stoffe, welche auf die Silbersalze wirken. Man hat große Regenkammern errichtet, um die Luft durch Auswaschen von den Teilchen zu befreien. Dabei ergab sich, daß Rauchteilchen von verbrannten Braunkohlen oft nicht abgefangen werden. Hier liegt das Umgekehrte von dem vor, was vorher beschrieben wurde: Ein Gehalt an bituminösen, fettigen Stoffen verhinderte die Benetzung[5]). H. W. Gonell hat die Benetzbarkeit von Flugaschen aus Steinkohlen-Staubfeuerungen in Hinblick auf die Naß-Entstaubung untersucht[6]). Die gröberen Körnungen haben einen höheren Gehalt an unverbrannter Kohle und zeigen deshalb geringere Benetzbarkeit durch Wasser. Sie sollten vorher trocken mechanisch entfernt werden. Von den gut ausgebrannten Körnern benetzen die kugeligen auch in feinster Form gut. Unregelmäßig zackig begrenzte oder spießige benetzen schlecht. Die kugeligen haben eine glasartige Oberfläche. Und Glas benetzt gut. Bei den zackigen hemmt auch die schwerer verdrängbare Lufthülle den Wasserzutritt.[7])

Ein Belag mit fettigen Aerosol-Anteilen macht bei vielen wissenschaftlichen Untersuchungen eine sorgfältige Reinigung der Gläser notwendig. Für

[1]) Über die Aufladung von Aerosolen durch Anlagerung oder Abgabe eines Elektrons oder durch Anlagerung von Gasionen vgl. die Zusammenfassung von A. Winkel und D. Beischer, Z. Ver. dtsch. Ing. Beiheft „Verfahrenstechnik" **1937**, Nr. 3 und 4.

[2]) G. Morgan und Davies, Chem. and Ind. (London) **56**, 717 (1937). — Sie finden in der Flugasche auch Ag, In, Tl, La.

[3]) M. Mayer, Braunkohle **32**, 561 (1933).

[4]) A. Wenusch, Z. Unters. Lebensm. **74**, 492 und 497 (1937).

[5]) Bei Versuchen, hier mit Benetzungsmitteln Abhilfe zu schaffen, war man überrascht, als man fand, daß diese selbst durch den Regen hindurchtreten können. Man bedenke aber, daß es sich hier um oberflächenaktive Stoffe handelt, d. h. um solche, die aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche gedrängt werden. Weshalb sollten diese ins Wasser hinein gehen, wenn man sie von außen her an dieses heranbringt!

[6]) H. W. Gonell, Arch. Wärmewirtsch. **13**, 149 (1932).

[7]) Benetzungshemmende Gashüllen sollen nach A. Dooley und C. F. Goodeve [Trans. Faraday Soc. **32**, 1209 (1936)] auch die Ursache dafür sein, daß in Luft verstäubte Schwefelsäure beim Durchperlen durch Wasser so wenig festgehalten wird. — Das wäre also eine Art Leidenfrost-Phänomen.

manche Zwecke genügt schon die Behandlung mit einer Flamme oder dem elektrischen Funken. Danach haftet aufgedampftes Aluminium so fest, daß die Herstellung astronomischer Aluminium-Spiegel möglich wird[8]). Zuweilen sind Irrtümer bei der Deutung der Elektronenbeugungs-Diagramme dadurch entstanden, daß sich fettige Aerosolteilchen in orientierter Form auf den untersuchten Schichten aus Metall, Zellulosederivaten, Polystyrol usw. abgelagert hatten[9]).

Wie der Techniker und Physiker hat sich auch der Meteorologe mit der Benetzungsfrage zu beschäftigen, wenn er die Entstehung der natürlichen Nebel, der Wolken und der atomsphärischen Niederschläge untersucht. In einer der letzten Arbeiten über atmosphärische Kolloidchemie rechnet Findeisen[10]) damit, daß $^9/_{10}$ der Teilchen in der Atmosphäre hygroskopisch seien und damit Wasserdampf zu den kleinen Tröpfchen der Wasserwolken kondensieren könnten. Die übrigen $^1/_{10}$ seien aufgewirbelter fester Staub. Auf diesen Sublimationskernen erfolge bei Temperaturen unter —10° Kondensation zu Eis. Schmelzen diese letzteren Teilchen beim Absinken, so gibt es die großen Tropfen des Platzregens. — Über die Herkunft und chemische Zusammensetzung der zu Wasserwolken führenden Teilchen gehen die Ansichten der verschiedenen Forscher noch sehr auseinander. Findeisen betrachtet sie als Verbrennungsprodukte. Solchen spricht aber Hilding Köhler[11]) bei Höhen über 2000 m jede Bedeutung ab. Für ihn sind es hauptsächlich Chloride aus zerstäubtem Meerwasser. G. Wait[12]) meint, es sei falsch, die Langevin-Ionen als geladene Staubteilchen aufzufassen. Nur hygroskopische Kondensationskeime sollen durch Ladungsaufnahme zu Großionen werden. H. Cauer[13]) lenkt den Blick auf die Jodverbindungen, die aus dem Meerwasser oder Salinen stammen. Auch für den Gesundheitszustand könne das atmosphärische Jod bedeutsam werden.

Die Größe der hygroskopischen Salzkriställchen berechnet H. Köhler aus dem Chlorgehalt des Rauhreifs auf $1{,}8 \cdot 10^{-14}$ g. Bei Wright[14]) würden $15 \cdot 10^{-17}$ g genügen, wenn es sich um Schwefelsäure handelte.

Aber diese starke Heranziehung des hygroskopischen Verhaltens hat auch Gegner gefunden, besonders in F. Linke. Und sein Schüler Ch. Junge[15]) findet, daß auch die als unbenetzbar angenommenen Öl- und Paraffintröpfchen Keimwirkung auf übersättigten Wasserdampf haben. Was hier geschehen mag, das wird vielleicht verständlicher durch eine Beobachtung von Escherich[16]): In der Nähe einer Hochspannung begann ein Nebel zu flimmern. Escherich nimmt an, daß sich Dämpfe von Teerölen so an Wassertröpfchen in der Atmosphäre angelagert haben, daß nichtkugelige Teilchen entstehen. Diese pendeln im elektrischen Wechselfeld wegen der Verschiedenheit der Ladungen ihrer Enden. An einer Stelle hängen sie also doch zusammen.

In der Meteorologie ist man mit der Anwendung des Wortes Ion weiter gegangen als in der physikalischen Chemie. Linke versucht, in die Bezeichnungen der dispersen Systeme der Atmosphäre etwas Ordnung zu bringen. „Kleinionen" beginnen mit einem Durchmesser von 0,8 μ. Dann steigt der Durchmesser bei den „schweren Ionen" auf 80 μ, bei den „ultraschweren Ionen" auf 110 μ. Das geht also sehr weit über die Größe von kolloiden Teilchen hinaus. Was in der Höhenluft über 200 μ Durchmesser hat, bezeichnet Linke als Kern. Über Großstädten kommen Kerne mit einem Durchmesser von über 2 mm vor.

Thiessen hat sehr wichtige Aufschlüsse über die Kräfte gegeben, welche die Zusammenlagerung gleicher Aerosol-Teilchen herbeiführen. Neben den elektrostatischen kommen auch magnetische in Betracht. Über das Wesen der Keimwirkung auf andere Stoffe, z. B. über die Wirkung irgendwelcher Luftionen auf die Kondensation des Wasserdampfes, wissen wir noch zu wenig; obgleich diese Wirkung in der Wilson-Kammer für die Physik des Atomkerns von außerordentlicher Bedeutung geworden ist.

Keimwirkungen gibt es nicht, wenn die Gleichgewichtszustände der Physikochemiker herrschen. Keimwirkungen setzen eine Übersättigung, z. B. eine Unterkühlung des Wasserdampfes voraus. Wie im Lebenden sind auch in der Atmosphäre die Nichtgleichgewichte vorherrschend. Wasserdampf kann sich bei Temperaturen erhalten, bei denen man längst flüssiges Wasser erwarten sollte. Und ebenso kann die Bildung von Eis aus flüssigem Wasser bei Abwesenheit von Keimen verzögert sein. Fällt dann ein Schneekristall hinein, so kristallisiert das Wasser sofort. A. Wegener hat auf seiner Grönlandreise bei —34,5° Wassertröpfchen im Nebel gefunden. Den Meteorologen, die Wasser- und Eiswolken gut unterscheiden, sind Wasserwolken bei —40° bekannt.

Nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch die elektrische Ladung der nebelauslösenden Teilchen ist von Bedeutung. Bei Anwesenheit negativer Ionen ist eine 4,2fache Übersättigung des Wasserdampfs notwendig, damit Nebel entsteht. (Das bedeutet 420 Proz. relative Feuchtigkeit.) Bei positiven Ionen wird sechsfache Übersättigung erfordert. In einer Theorie der Schneebildung findet sich die Behauptung, daß es bei vollkommener Abwesenheit von Keimen überhaupt nicht zur Kristallisation des Wassers komme. Das ist falsch. Denn auch für die Atmosphäre gilt die Lehre von Wilhelm Ostwald von der metastabilen Grenze. D. h. bei einem ganz bestimmten Grad der Unterkühlung findet auch bei Abwesenheit von Keimen Ausscheidung statt. Bei Versuchen mit der Wilson-Kammer, in welcher der Wasserdampf adiabetisch abgekühlt wird, hat man eine achtfache Übersättigung als notwendig gefunden. Aber ein Schluß auf die freie Atmosphäre ist nicht erlaubt, da hier keine Störungen durch eine Gefäßwand vorhanden sind, vorausgesetzt, daß nicht gerade ein Flieger hindurchzieht, dessen Maschine als Keim wirkt. — Eine besonders große Störung durch die Gefäßwand der Wilson-Kammer hat Volmer dann festgestellt, wenn er mit reinem Wasserdampf arbeitete. Es fand nur Verdichtung auf der Gefäßwand statt. Die günstige Wirkung einer

[8]) J. Strong, Rev. Sci. Inst. [N. S.] **6**, 97 (1936).
[9]) J. J. Trillat und H. Motz, C. R. Acad. Sci. **200**, 1466 (1935).
[10]) Findeisen, Naturwiss. **26**, 43 (1938).
[11]) H. Köhler, Trans. Faraday Soc. **32**, 1152 (1936).
[12]) G. R. Wait, Physic. Rev. [2] **47**, 786 (1935).
[13]) H. Cauer, Biochem. Z. **292**, 116 (1937); Balneologe **4**, 286 (1937).
[14]) H. L. Wright, Proc. physic. Soc. **48**, 675 (1936).
[15]) Ch. Junge, Meteorol. Z. **53**, 186 (1936).
[16]) G. Escherich, Z. techn. Physik **16**, 211 (1935).

Verdünnung mit Luft führt er darauf zurück, daß sie die bei der Tröpfchenbildung freiwerdende Wärme leichter ableitet.

Wie weit diese Unsicherheiten heute gehen, ergibt sich aus einem Satz des Meteorologen Schmauss: „Wir kennen den Taupunkt des Wassers mit aller Genauigkeit. Aber die Kondensation des Wassers in der Luft erfolgt bei anderen Temperaturen." — Solche Überschreitungserscheinungen haben bisher noch zu wenig Beachtung bei den Ingenieuren gefunden.

Auch bei den Staubexplosionen der Technik sind sie vielleicht in Rechnung zu setzen. Hauptursache für die zutage tretende außerordentliche Steigerung der Oxydationsfähigkeit ist aber natürlich der hohe Zerteilungsgrad und die innige Durchmischung mit Luft. Einige Forscher rechnen auch mit einer Adsorption von Sauerstoff auf den festen Teilchen.

Eine andere Wirkung der adsorbierten Luft erwähnt E. Stach[18]) in einem Vergleich der Sedimentation von Staub in Geologie und Technik: Wie der Löß besitzt auch der Kohlenstaub eine Gashülle. Sie muß erst entfernt werden, wenn man eine dichte Packung des Sedimentierten haben will. — Durch eine Aufzählung des Schrifttums über Adsorption anderer Gase und Dämpfe auf den schwebenden Teilchen ließen sich weitere Stützen dafür beibringen, daß die chemische Zusammensetzung von Aerosolen sehr verwickelt sein kann.

Für den Gewerbehygieniker ist es wichtig, die chemische Zusammensetzung der Staube zu kennen, welche Silikose und ähnliche Lungenerkrankungen herbeiführen können. Ferner hat es für ihn Bedeutung, wie sich die Mineralstaubteilchen im Organismus chemisch verhalten. In dem sehr umfangreichen Schrifttum über die Staublungen herrscht noch keine Einheit. Von den meisten ist die ursprüngliche Annahme einer rein mechanischen Reizung verlassen. Denn im Tierversuch hat scharfkantiger Karborundumstaub keine silikoseähnliche Erkrankung herbeigeführt. Man ist also zur chemischen Deutung übergegangen. Diese setzt ein vorheriges Inlösunggehen des Minerals voraus. Quarz ist bekanntlich außerordentlich wenig angreifbar und dabei ist die alkalische Reaktion der Gewebesäfte außerordentlich gering. Aber man weist auf das langdauernde Verweilen in den Geweben hin. Stützen für die Deutung durch Lösung finden sich in einer vor wenigen Tagen erschienenen Arbeit über die Chemie des Meeres. H. Wattenberg[18]) sagt vom Verschwinden der Reste von abgestorbenen Kieselorganismen beim Absinken: „Diese Auflösung der Kieselsäure geht oft mit erstaunlicher Schnelligkeit vor sich, was sowohl der sehr feinen Verteilung wie auch der schwach alkalischen Reaktion des Meerwassers zuzuschreiben sein dürfte". — Bemerkenswert ist es auch, daß Siegmund und Gerlach[19]) durch Einführung von kolloider Kieselsäure in den Organismus silikoseähnliche Erscheinungen in den Lungen herbeiführen konnten. Wie das zu den älteren Bestrebungen einer Kieselsäure-Therapie der Tuberkulose in Beziehung gebracht werden kann, das ist noch rätselhaft. Mineralogen wie Udluft[20]) rechnen ebenfalls mit dem Inlösunggehen, besonders beim Asbest, der die Asbestose erzeugt. Basische Bestandteile der Gesteine sollen der schädigenden Wirkung der freien Kieselsäure entgegenwirken. Deshalb gäbe es im Basaltbruch keine Silikose. Im Granit sei das Kali das Gegenmittel. Alkaliarmer Sandstein sei dagegen gefährlich. R. C. Emmons hat vor kurzem empfohlen, fein verteilten Kohlenstaub, Eisenoxyd oder Erdalkalikarbonate mit einatmen zu lassen. Sie sollen die Wirkung der Kieselsäure aufheben können. Bedenken dagegen sind aber zu erwarten. Nach Beobachtungen an Braunstein-Bergarbeitern warnen Büttner und Lenz vor dem Braunstein-Staub. Er trage zur Anreicherung der Kieselsäure in der Lunge bei.

Die Löslichkeit der Mineralstaube steigt mit der feineren Verteilung. Die kleinsten Teilchen sollten demnach die schädlichsten sein. Aber von vielen wurde angenommen, daß diese wieder ausgeatmet werden, also nicht in der Lunge verbleiben. Nur die mittleren Teilchen von etwas über 1 μ Durchmesser sollten in die Lunge gelangen und darin bleiben[21]). Die Entscheidung ist deshalb so wichtig, weil sich die Schutzmaßnahmen danach zu richten haben.

Bei den meisten histologischen Untersuchungsverfahren kann man die feinsten Quarzteilchen optisch nicht erfassen. Da hat zuerst D. A. Irvin[22]), dann G. F. Koppenhofer[23]) das Verfahren der Mikrotomschnitt-Veraschung auf Staublungen angewandt. Erhitzt man 10 μ dicke Gewebeschnitte, die auf einem Präparatenglas liegen, allmählich auf 500 bis 600°, so verbrennen die organischen Bestandteile. Die anorganischen Aschebestandteile bleiben an jenen Stellen liegen, wo sie vorher vorhanden gewesen waren. Koppenhofer fand den Gehalt an feinsten Teilchen auffallend groß. Sind sie als solche in die Lunge gelangt? Oder haben sich größere Teilchen durch Anlösen so verkleinert?

Ich habe selber das Verfahren der Mikrotomschnitt-Veraschung vor einigen Jahrzehnten angegeben. Ich selber muß vor seiner Anwendung bei Staublungen warnen. Den Steinschleifern, die Quarze (z. B. Amethyste, um ihre Färbung zu verändern) brennen, ist bekannt, daß schon dicht über 300° viele Steine zerspringen. Noch weit gefährlicher ist das Gebiet bei 575°, weil hier eine Modifikationsänderung der Kieselsäure eintritt.

Viel Unklarheit über das Chemische ist auch dort noch, wo man Aerosole zu Heilzwecken zu verwenden sucht. Besonders Lenard's Wasserfall-Elektrizität hatte dazu angeregt. Mehrere Apparate sind von der Industrie gebaut worden, die z. B. ein künstliches Höhenklima schaffen sollen. Bei einem derselben wird Magnesiumoxyd thermisch zerstäubt und dann nach elektrischer Absiebung der positiv geladenen Teilchen nur die negativ geladenen dem Patienten zur Einatmung zugeführt. Man hat hiermit erhöhten

[17]) E. Stach, Z. Ver. dtsch. Ing. **74**, 143 (1936).

[18]) H. Wattenberg, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 339 (1938).

[19]) Siegmund und W. Gerlach, Jahreskurse ärztl. Fortbildg **1935**, 13.

[20]) H. Udluft, Zbl. Gewerbehyg. **1935**.

[21]) Je feiner der Quarzstaub ist, um so weniger gelingt es auch, ihn beim Durchperlen der staubigen Luft durch Flüssigkeiten zurückzuhalten. O. M. Faber [Staub **1**, 372 (1936)] vermutet auch hier die Benetzungshemmung durch adsorbierte Luft.

[22]) D. A. Irvin, Canad. Med. Assoc. J. **31**, 135 und 140 (1934).

[23]) G. F. Koppenhofer, Staub **1**, 432 (1935); Arch. Gewerbepathol., Gewerbehyg. **6**, 18 (1936).

Blutdruck herabsetzen können[24]). Positiv geladene wirken oft gefährlich. Die Art der elektrischen Ladung spielt also eine Rolle. Ob das Magnesiumoxyd als solches mitwirkt, ist unentschieden. In diesem Aerosol kommen auch Spuren verdampften Platins vor. Bei dessen hoher katalytischer Wirksamkeit darf es nicht außer Art gelassen werden. Auch dadurch, daß Storm van Leeuwen[25]) eine Beziehung der Föhnkrankheit zu Ionisationsverhältnissen in der Atmosphäre abstritt, ist der Blick mehr auf das Chemische gerichtet worden.

Ist das Klima, das den Menschen beeinflußt, wenigstens teilweise durch die Aerosole bedingt, so kann man auch einen Einfluß derselben auf Stoffe der Industrie erwarten. Vielleicht ist das englische Klima nicht nur durch den Feuchtigkeitsgrad der Atmosphäre für gewisse Zweige der Textilindustrie so günstig. Sollten Versuche das bestätigen, so wären dem Ingenieur neue Aufgaben gestellt zur Regelung auch des Aerosol-Gehaltes in Klimaanlagen.

[24]) B. Rajewsky, Strahlentherapie **48**, 125 (1933).
[25]) W. Storm van Leeuwen, Gerlands Beitr. **38**, 497 (1933).

Die Herstellung kolloider Präparate anorganischer Stoffe mit Hilfe hydrophiler Kolloide (Schutzkolloide).

Von Erich Hoffmann (Wien). (Eingegangen am 6. Februar 1938.)

Es gibt wohl kaum eine Kolloidwirkung, der man so häufig und allgemein begegnet wie der schützenden Wirkung hydrophiler Kolloide. Ohne ihre Mitwirkung könnten die meisten kolloiden anorganischen Präparate nicht in genügend haltbarer und konzentrierter Form dargestellt werden. Anderseits ist die Verwendung solcher Präparate in Wissenschaft und Technik eine außerordentlich große. Ich erinnere nur an die Verwendung kolloider Platinmetalle als Katalysatoren bei der Hydrierung organischer Substanzen, an die kolloiden Silber-, Quecksilber-, Jod-, Schwefel- usw. Verbindungen, die in der Medizin gebraucht werden, an Kupfer-, Schwefel-, Bleiarseniate usw. in kolloider Form, die als Vertilgungsmittel gegen pflanzliche Schädlinge verwendet werden, an Graphitsuspensionen usw. Die Herstellung aller dieser Präparate wäre ohne Hinzuziehung der verschiedensten lyophilen Kolloide ganz unmöglich.

Die stabilisierende Wirkung, die lyophile Kolloide auf lyophobe ausüben, ist, wie in zahlreichen Versuchen festgestellt wurde, begleitet von einer Adsorption des lyophilen Kolloids auf dem lyophoben. Dadurch wird letzteres mit einer Schicht bedeckt, die imstande ist, das lyophobe Kolloid vor der koagulierenden Wirkung der Elektrolyte weitgehendst zu schützen. Freundlich und Abramson (1) untersuchten die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Glas, Quarz, Tonteilchen in Gegenwart von Proteinen, wie Gelatine, Albumin, Hämoglobin usw. Sie fanden, daß die Suspensionen die elektrokinetischen Eigenschaften der Proteine bei jener Konzentration annehmen, bei der sie vor der Elektrolyteinwirkung weitgehend geschützt sind. Daraus kann man auf die vollständige Einhüllung der suspensierten Teilchen schließen.

Bei der Wirkung lyophiler Kolloide muß man zwischen einer Schutz- und einer stabilisierenden Wirkung unterscheiden. Die Fähigkeit, eine stabilisierende Wirkung auszuüben, d. h. die Bildung einer beständigen Suspension zu fördern, kommt fast allen lyophilen Kolloiden zu, hingegen ist die Fähigkeit, eine Schutzwirkung gegenüber der fällenden Wirkung von Elektrolyten auszuüben, viel seltener. So kann man z. B. in Gegenwart von Kieselsäuresol leicht Goldsole herstellen, doch sind letztere gegenüber Elektrolyten sehr empfindlich. Mit der Frage und der quantitativen Definition der Schutzwirkung hat sich als erster Zsigmondy beschäftigt. Zsigmondy schlug als Maß für die Schutzwirkung die Goldzahl vor, welche gleich der Anzahl Milligramme des Schutzkolloids ist, die noch nicht genügt, um die Änderung der hochroten Farbe von 10 ccm eines Goldsols bei Zusatz von 1 ccm einer 10proz. NaCl-Lösung zu verhindern. Wo. Ostwald hat zur Charakterisierung der Kolloide die Rubinzahl vorgeschlagen. Unter der Rubinzahl ist jene Konzentration zu verstehen, bei der nach Zugabe von KCl nach bestimmten Zeiten noch ein deutlicher Unterschied in der Farbe, verglichen mit der Kontroll-Lösung, festzustellen ist. Außer diesen beiden Solen sind noch eine Menge anderer Sole zur Charakterisierung der Schutzwirkung vorgeschlagen worden. Tabelle I gibt einen Überblick über die verschiedenen Schutzzahlen.

Tabelle I.

Hydrophiles Kolloid	Au-Zahl	Ag-Zahl	Fe_2O_3-Zahl	Berlinerblau-Zahl	S-Zahl	As_2S_3-Zahl
Gelatine . . .	0,002	0,007	1	0,01	$0,0_425$	15
Gummiarabikum	0,1	0,25	5	1	0,005	4
Eieralbumin . .	0,5	0,3	3	5	0,005	20
Dextrin	4	20	4	50	0,025	20
Seife	1	1	25	0,4	0,006	25
Na-Stearat . .	2	3	23	0,25	0,005	8
Saponin . . .	23	7	23	0,5	0,003	2
Na-Cholat . .	25	8	8	20	0,5	10

Wie man sieht, sind die Schutzzahlen sehr verschieden und gehen einander auch nicht immer parallel. Man kann daher aus einer dieser Zahlen allein nicht schließen, ob sich das betreffende Kolloid zum Schutz irgend eines anderen lyophoben Kolloids eignen wird. Überhaupt ist man von dem idealen Zustand, der darin besteht, daß man aus einigen wenigen Daten des zu schützenden lyophoben Kolloids das betreffende hydrophile Kolloid, das in der Lage ist, ersteres zu schützen, voraussagen kann, recht weit entfernt. Daß man trotz des reichlich vorliegenden experimentellen Materials noch keine dies-

bezügliche Regel ableiten konnte, ist auch gar nicht verwunderlich. Von fast allen als Schutzkolloide verwendeten lyophilen Kolloiden kennt man weder die chemische noch die physikalische Konstitution auch nur annähernd gut. Ebenso ist der Aufbau der Oberfläche der zu schützenden lyophoben Kolloide noch wenig erforscht. Möglicherweise wird das Studium von Oberflächenfilmen der verschiedenen als Schutzkolloide verwendeten Stoffe bzw. ihrer wirksamen Komponenten zur Klärung dieser Frage viel beitragen.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß lyophile Kolloide auch eine Sensibilisierung hervorrufen können, besonders wenn sie in zu geringen Mengen hinzugesetzt werden. So findet Dannenberg (2), daß Gelatine die Elektrolytkoagulation von Quarz und Bolussuspensionen in Konzentrationen von $^1/_{1000}$ g/Liter stark sensibilisiert. Erst wenn die Gelatine in größerer Konzentration 0,1—1 g pro Liter zugesetzt wird, tritt Schutzwirkung auf. Verf. berechnet, daß bei dieser Konzentration die Gelatine den Quarz in 5—50 Schichten bedeckt. Freundlich und Lindau (3) untersuchten die Beeinflussung des Koagulationswertes eines Graham'schen Eisenoxydsols mit NaCl als Koagulator in Gegenwart verschiedener Eiweißkörper (Eieralbumin, Hämoglobin, Paraglobulin, Gelatine und Trypsin). Gelatine und Trypsin flockten bereits ohne Salzzusatz, Eieralbumin und Serumglobulin riefen eine starke Sensibilisierung hervor.

Umfangreiche und systematische präparative Arbeiten über Schutzkolloide wurden im Gutbier'schen und Paal'schen Laboratorium ausgeführt. Ersterer untersucht vor allem die Eignung von Pflanzenschleimen, während letzterer die Schutzwirkung von Protalbin- und Lysalbinsäure untersuchte.

W. Pauli (100) hat für den Fall äußerst elektrolytarmer Sole eine elektrochemische konstitutive Theorie der Schutzwirkung entwickelt.

I. Eiweißkörper oder deren Abbauprodukte als Schutzkolloide.

a) Agar-Agar.

Geeignet zur Herstellung von Wismutsolen.

A. Gutbier, Kautter und Geutner (4) verwendeten Agar-Agar als Schutzkolloid bei der Herstellung von Wismutsolen. Eine Lösung von $Bi(NO_3)_3$ in Wasser, der etwas Glyzerin zugesetzt war, wurde bei Wasserbadtemperatur mittels Formaldehyd reduziert. Das entstandene Sol wurde unter Paraffin dialysiert. Die dialysierten Systeme sind in der Durchsicht dunkelbraun und in der Aufsicht schwarz. Die gereinigten Sole sind gegen Temperaturerhöhung wenig empfindlich und lassen sich zur Syrupkonsistenz eindampfen. Der Syrup hält sich unter Ausschluß von Luft jahrelang. Mit Agar-Agar als Schutzkolloid kann man Sole bis zu 8,25 Proz. Wismut herstellen. J. N. Friend, D. W. Hammond und G. W. Trobridge (5) stellten fest, daß Agar-Agar einen sehr verzögernden Einfluß auf die Eisenkorrosion ausübt. Kleine Eisenplatten, die in Bleiazetatlösung aufgehängt waren, welcher ein wenig Agar-Agar zugesetzt war, zeigten eine deutliche Korrosionsverzögerung.

b) Albumin und Albumosen.

Geeignet zur Herstellung von Quecksilber, Quecksilberjodid, Quecksilberrhodanid und Schwefelsolen.

L. Kremnow (26) gelang es, mit Albumin beträchtliche Mengen von Quecksilber zu emulgieren.

$Hg(SCN)_2$: O. Neubert, K. Schwarz und G. Wesenberg (7) ließen sich ein Verfahren zur Herstellung von kolloidlöslichem Quecksilberrhodanid, mit Albumosen als Schutzkolloid, patentieren. Albumose wird in Wasser gelöst und Natronlauge zugegeben. Zu der filtrierten Lösung setzt man eine 20proz. wässerige KSCN-Lösung und hierauf langsam und unter beständigem Schütteln eine 20proz. $Hg(CH_3COO)_2$-Lösung, bis der auf jeden Zusatz gelöste Niederschlag wieder gelöst ist. Die kolloide Lösung wird gründlich dialysiert und vorsichtig im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das kolloide $Hg(SCN)_2$ bildet eine graubraune brüchige Masse, die sich leicht pulvern läßt und sich in Wasser zu einer klaren kolloiden Lösung löst. Die wässerige Lösung übte eine starke bakterizide Wirkung aus.

Schwefel: Die Firma E. I. du Pont de Nemours u. Co. (8) ließ sich ein Verfahren zur Herstellung von kolloidem Schwefel schützen. 100 Teile eines aus Glyzerin und 10 Proz. Wasser bestehenden Gemisches, das noch Albumin enthält, werden nach Erhitzen auf 130° unter lebhaftem Rühren mit gleichfalls auf 130° erhitzten 100 Teilen Schwefel versetzt. Nachdem die Temperatur bis auf etwa 60° gefallen ist, wird das Rühren unterbrochen, das Gemisch gekühlt und schließlich mit Wasser verdünnt. Die Schwefelteilchen in der Flüssigkeit zeigen Brownsche Bewegung. Dispersionsflüssigkeiten, deren Siedetemperatur unter 120° liegt, werden zur Erhöhung derselben mit geeigneten Substanzen versetzt oder es wird die Schmelztemperatur des Schwefels durch Lösen von geeigneten Substanzen erniedrigt.

c) Blutserum.

M. Messini (9) stellte fest, daß Blutserum auf kolloides Ferrophosphat eine stabilisierende Wirkung ausübt.

d) Gelatine und Leim.

Geeignet zur Herstellung folgender Kolloide: Bleiphosphat, Bleiselenid, Bleieiweiß, Ferrosulfid, Ferrophosphat, Graphit, Kuprihydroxyd, Merkaptobenzothiazol, Osmiumdioxyd, Osmiumhydroxyd, Platin, Platinhydroxyd, Palladiumhydroxyd, Quecksilber, Rhodiumhydroxyd, Schwefel, Silber, Wismut, Wismutsulfojodid, harte Harze, Glas, Quarz.

Gelatine ist eines der besten bekannten Schutzkolloide. Um ein lyophobes Kolloid zu schützen, benötigt man in der Regel nur eine kleine Gelatinekonzentration. Die durch Gelatine geschützten Sole sind Dank der in ihrem Molekül vorhandenen sauren und basischen Gruppen sowohl in sauren als auch in basischen Medien beständig. Nur im isoelektrischen Punkt ist ja, wie zu erwarten, seine Schutzwirkung eine minimale. Gelatine und Leim sind in kaltem Wasser unlöslich, quellen in ihm jedoch auf und lösen sich in warmem Wasser.

Selen. A. Gutbier und R. Emslander (10) untersuchten die Schutzwirkung von Gelatine auf kolloides Selen. Durch Reduktion wässeriger SeO_2-Lösungen in Gegenwart von Gelatine bei Temperaturen, die 40° nicht überschreiten, mit Hydrazinhydrat, gewinnt man Präparate von kolloidem Selen. Die besten Bedingungen sind Zimmertemperatur und ein kleiner Überschuß von SeO_2. Günstigste Konzen-

tration der Gelatine ca. 0,1 Proz. Man gewinnt auf diese Weise schöne klare, rote Lösungen. Die dialysierten Systeme sind lange Zeit beständig. Feste Kolloide mit befriedigender Reversibilität lassen sich nur dadurch gewinnen, daß man die dialysierte Flüssigkeit langsam über konzentrierter Schwefelsäure eindunstet. Unter diesen Bedingungen entstehen rote Lamellen, die mit kaltem Wasser leicht und vielfach auch vollständig in rote sekundäre Systeme übergehen. HCl und NaOH in größerer Konzentration > 1 n zugesetzt, koagulieren das Sol.

Silber. A. Gutbier, A. Wolf und A. Kiess (11) untersuchten die Gelatine als Schutzkolloid für Silber. Als Konservierungsmittel für Gelatinelösungen bewährte sich Chloroform recht gut. Am besten eignet sich eine Konzentration von 0,1 Proz. Gelatine. Ein Überschuß an Gelatine ist für die Beständigkeit des entsprechenden Kolloids schädlich. Die Sole werden durch Reduktion von $AgNO_3$ mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Gelatine hergestellt. Die Farbe der entstehenden Lösung wechselt ja nach der Konzentration der $AgNO_3$-Lösung und des Hydrazinhydrates von braunrot bis weinrot. Die erhaltenen kolloiden Systeme kann man durch Eindunsten in fester Form abscheiden. Man erhält so Produkte, die bis zu 27 Proz. Silber enthalten und in Wasser löslich sind. Auch $Na_2S_2O_4$ eignet sich als Reduktionsmittel. Man kann beim Eindunsten von mit Natriumhyposulfit reduzierten Systemen feste in Wasser kolloidlösliche Produkte gewinnen, die bis zu 33 Proz. Silber enthalten. Chloride bewirken eine schnelle und quantitative Zerstörung der kolloiden Phase. Auch C. A. Lobry de Bruyn (12) empfiehlt zum Schutz der Silbersole Gelatine.

Osmiumdioxyd. H. Freundlich und H. Baerwind (13) stellten fest, daß Gelatine auf OsO_2-Sol zuerst sensibilisierend und schließlich schützend wirkt.

Ferrosulfid. L. Sabbatini (14) stellte kolloides Ferrosulfid mit Gelatine als Schutzkolloid her. Die Lösungen wurden durch Umsetzung einer Gelatine enthaltenden $FeSO_4$-Lösung mit einer K_2S-Lösung erhalten. Am stabilsten waren Präparate, die 5 Proz. Gelatine und ca. 0,05 Mol. FeS/Liter enthielten. Diese Lösungen gelatinieren bei Zimmertemperatur, lassen sich aber durch gelindes Erwärmen wieder verflüssigen. Das Gel läßt sich auf dem Wasserbade zu einer dünnen schwarzen Gelatinehaut trocknen, die im trockenen Zustand ihre Farbe nicht ändert, im feuchten jedoch infolge Oxydation des FeS zu $Fe(OH)_3$ braun wird. Das 15proz. Gelatinegel hellt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich auf und wird schließlich durchscheinend. Die FeS-Lösungen bzw. Gele sind daher unter Luftabschluß, am besten unter Paraffin aufzubewahren, sie sind dann wochenlang haltbar. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Ferrophosphat. M. Messini (9) stabilisierte Ferrophosphatsole mit Gelatine.

Wismut. A. Gutbier und Th. Kautter (16) stellten mit Gelatine als Schutzkolloid kolloide Wismutlösungen her. $Bi(NO_3)_3$-Glyzerinlösungen wurden mit $Na_2S_2O_4$ als Reduktionsmittel in Gegenwart von 0,1 proz. Gelatine reduziert. Man erhält dunkelbraune in der Aufsicht tiefschwarze Systeme, die nach dreitägiger Schnelldialyse eine Woche lang unverändert haltbar waren. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade gelangt man zu festem kolloidlöslichem Wismut mit 31 Proz. Bi und 4 Proz. S.

Wismutsulfojodid. Kuhn und Pirsch (21) stellten BiSJ-Sole nach der Reaktion $BiJ_3 + CH_3COSH + H_2O = BiSJ + CH_3COOH + 2HJ$ in Gegenwart von Gelatine her. Man erhält BiSJ-Sole, die 0,3 mg Bi/ccm, bei einem Gehalte von 0,25 Proz. Gelatine, enthielten.

Bleiselenid. J. Brooks (17) stellte mit Gelatine Bleiselenidhydrosole dar. Durch Einwirkung von H_2Se auf Bleiazetatlösung, die Gelatine enthielt, wurden Sole bis zu einem Gehalt von 0,49 Proz. Pb erhalten. Höher konzentrierte Sole lassen sich durch Fällung mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung darstellen, wobei die das gesamte PbSe enthaltende Gelatine in Form schwarzer Flocken gefällt wird, die nach Herauswaschen des $(NH_4)_2SO_4$ und neuerlicher Dispergierung in Wasser stabile Sole beliebiger Konzentration liefern. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Bleiweiß. L. D. Jones (19) hat sich ein Verfahren schützen lassen, nach welchem man Bleiweiß in fein verteilter Form herstellen kann. In eine die Gelatine enthaltende Lösung führt man getrennt wasserlösliches Bleisalz und ein wasserlösliches Karbonat ein. Der Niederschlag wird von der das Schutzkolloid enthaltenden Flüssigkeit durch Zentrifugieren getrennt.

Bleiphosphat. Victor Cofman (51) stellte mittels Gelatine als Schutzkolloid, kolloide Bleiphosphatlösungen durch Einwirkung von Trinatriumphosphat auf Bleiazetat her.

Graphit. Gelatine wird auch zusammen mit Ferrihydroxyd zur Stabilisierung von Graphitsuspensionen benützt.

Kuprihydroxyd. H. A. Neville und Ch. T. Oswald (18) stellten durch kontinuierliche peptisierende Wirkung von überschüssigem Alkali und Gelatine kolloide Kuprioxydlösungen her.

Kolloide Metallsuspensionen. Nach einem Patent des Istituto Biochimico italiano wird zur Herstellung von kolloiden Metallsuspensionen Fischleim verwendet. Die Elektroden aus dem zu zerlegenden Metall werden während des Stromdurchgangs in fließendes destilliertes Wasser getaucht, das 1 Proz. Fischleim und 0,5—1 Proz. $Na_2S_2O_4$ enthält.

Schwefel, Merkaptobenzothiazol, harte Harze, Glas, Quarz. Andrei Szegvari (23) empfehlen zur Herstellung von kolloidem Schwefel als Schutzkolloid ein Gemisch aus gleichen Teilen Gelatine und Kasein. 100 Gewichtsteile zerkleinerten Schwefels werden in eine Mischung aus 1 Teil Gelatine, 1 Teil Kasein und 65 Teilen alkalischem Wasser bestehenden Flüssigkeit eingerührt und die Suspension in einer Kolloidmühle zerkleinert. Nun wird die Suspension in einem Absatztank sich selbst überlassen und die Dispersion abgetrennt. Merkaptobenzothiazol, harte Harze, Glas und Quarz können ebenfalls dispergiert werden.

Platin-, Palladium-, Rhodium-, Osmiumhydroxyd. Nach einem Patent von C. Paal und A. Andrikides (24) werden zur Gewinnung kolloider Metalloxyde bzw. Metallhydroxyde, z. B. $Pt(OH)_2$, $Pd(OH)_2$, $Rh(OH)_3$, $Os(OH)_4$, dieselben in noch feuchtem Zustand mit Gelatine bis zur kolloiden Verteilung gemahlen und gegebenenfalls durch Dialyse gereinigt.

e) Hämoglobin.

Wismutsulfojodid. Kuhn und Pirsch (21) stellten mit Hilfe von Hämoglobin als Schutzkolloid BiSJ-Sole her (siehe auch Id), deren Stabilität sehr

groß ist, die sich jedoch im Vakuum nicht einengen lassen. Man erhält Sole mit ca. 1,5 mg metallischem Wismut pro 1 ccm, bei einer Hämoglobinkonzentration von 0,5—0,25 Proz.

f) Kasein.

Geeignet zur Herstellung folgender Kolloide: Bleihydroxyd, Kupferhydroxyd, verschiedene Kupferverbindungen, Kupfer-, Schwefel-, Silberoxyd, Zinkhydroxyd, Kupferhydroxyd, Silberoxyd, Bleihydroxyd, Zinkhydroxyd: R. Lorenz und H. Heinz (25) empfehlen zur Darstellung kolloidlöslicher Metallhydroxyde Kasein. Beispiel: 100 ccm einer 10proz. Lösung von Kasein in NaOH werden z. B. mit 35 ccm einer 5proz. $CuSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Lösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und mit 25 ccm einer 10proz. NaOH-Lösung kolloid in Lösung gebracht. An Stelle der $CuSO_4$-Lösung können z. B. auch $AgNO_3$-, $Pb(NO_3)_2$- oder $ZnCl_2$-Lösungen verwendet werden. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Kupferverbindungen: Nach einem Patent von Burt, Beulten und Haywood, Ltd. F. Elphick und I. R. Gray (27) wird Kasein bei der Herstellung feinverteilter Kupferverbindungen verwendet. Zur Herstellung kolloider Kupferverbindungen, in Form konzentrierter Pasten, wird die Lösung eines Kupfersalzes mit Lösungen behandelt, die Ionen enthalten, welche mit Kupfer unlösliche Verbindungen bilden. Der Niederschlag wird gewaschen und vom Wasser mehr oder weniger befreit. (Ref. nach dem Chem. Zbl.) Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (45) hat sich ein Verfahren schützen lassen, nach welchem kolloides Kupfer durch Vermahlen in Gegenwart von Kasein hergestellt wird. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Kupfer. G. Sanders (28) gibt zur Herstellung von Kupfer enthaltenden kolloiden Suspensionen folgendes Verfahren an. Eine Lösung einer Kupferverbindung, z. B. $CuSO_4$ oder Bordeauxbrühe, wird mit einer Kaseinverbindung wie Ca-Kaseinat gemischt. Zweckmäßig kommen auf 1 Pfund Kupfer 2 Pfund Kaseinat. Die so hergestellten Suspensionen zeigen gute Schwebefähigkeit. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Schwefel. Nach dem Patent der E. I. du Pont de Nemours u. Co. (8) kann Kasein zur Herstellung von kolloidem Schwefel verwendet werden (genaueres siehe unter Ib). Nach einem Patent von A. Szegvary (23) wird Kasein zusammen mit Gelatine zur Herstellung von Schwefelsuspensionen verwendet (näheres siehe unter Id).

g) Protalbinsäure, Lysalbinsäure und andere Eiweißabbauprodukte.

Geeignet zur Herstellung folgender Kolloide: Antimon, Gold, Iridium, Kupfer, Kupferoxyd, Osmium, Platin, Palladium, Quecksilber, Quecksilberoxyd, Rhodium, Silber, Silberkarbonat, -chlorid, -bromid, -jodid, -phosphat, -sulfid, -oxyd, Selen, Tellur, Protalbin und Lysalbinsäure werden nach C. Paal (29) wie folgt hergestellt: Zu 15 Teilen Ätznatron in 500 Teilen Wasser gelöst werden 100 Teile Albumin in kleinen Anteilen eingetragen und durch Schütteln eine gleichmäßige Verteilung der letzteren bewirkt. Hierauf wird auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis alles mit Ausnahme eines geringen flokkigen Restes gelöst ist, was ca. 1 Stunde dauert. Während des Erhitzens macht sich eine stete Entwicklung von NH_3 bemerkbar. Man filtriert vom Ungelösten ab und versetzt solange mit verdünnter Essigsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Die während des Ansäuerns stark schäumende Masse entwickelt H_2S. Man filtriert, verreibt den Rückstand mit Wasser zu einem dünnen Brei und unterwirft denselben der Dialyse gegen Wasser. Es wird so lange dialysiert, bis das dialysierte Produkt säurefrei ist. Ausbeute 35—50 Proz. des angewandten Gewichtes an Eieralbumin. Zur Gewinnung der freien Lysalbinsäure wird aus der ursprünglichen alkalischen Lösung die Protalbinsäure nicht mit Essigsäure, sondern mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat hiervon wird dann mit Natronlauge neutralisiert, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft, mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure 1:1 versetzt und gegen Wasser dialysiert, wodurch Na_2SO_4, H_2SO_4 und einfachere dem Eiweiß entstammende Spaltungsprodukte entfernt werden. Zur Zerlegung des im Dialysat verbleibenden Sulfats der Lysalbinsäure wird die Flüssigkeit in der Wärme mit möglichst reinem $Ba(OH)_2$ versetzt, bis sich in einer Probe des Filtrats weder Ba noch H_2SO_4 nachweisen läßt. Das die freie Lysalbinsäure enthaltende Filtrat wird auf dem Wasserbade zu einem dünnen Syrup eingeengt und unter heftigem Schütteln in das mehrfache Volumen Alkohol eingetragen, wobei die Substanz in weißen, käsigen Flocken ausfällt. Ausbeute 20—30 Proz. vom Gewicht des angewandten Albumins.

Antimon. A. F. Gerassimow und J. S. Morosow (48) stellen kolloides wasserlösliches Antimon wie folgt her. 54 ccm einer Eiweißlösung (auf 1 ccm Eisessig, 1 ccm Paal'sche Lösung) werden 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und hierzu 3 ccm einer Lösung von 14,6 $SSbCl_3$ + 14 ccm Eisessig + 14,4 ccm Weinsäure + 25 ccm Wasser gegeben. Dann wird unter Erwärmen mit 4,5 ccm 10proz. H_3PO_2 reduziert (ca. 15—20 Minuten), bis sich die Lösung dunkel färbt. Die Koagulation wird mit Soda vorgenommen. Man erhält so ein Sb-Pulver, das in Wasser mit schwarzer Farbe löslich ist. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Gold. Nach C. Paal (33) wird kolloides Gold wie folgt dargestellt: Protalbinsäure wird in wässeriger Natronlauge gelöst und $AuCl_3$ zugegeben. Hierbei entsteht ein starker, käsig flockiger, gelber Niederschlag eines noch nicht näher untersuchten Goldsalzes der Protalbinsäure. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade färben sich Lösung und Niederschlag allmählich rot, aber erst nach mehrtägigem Erwärmen und weiterem Zusatz von Natronlauge wird die Hauptmasse des Niederschlags wieder gelöst. Die Lösung wird dialysiert, auf dem Wasserbade eingeengt und mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt. Es fallen schwere dunkelrote Flocken aus, die nach dem Trocknen im Vakuum in eine glanzlose, braunviolette, zerreibliche Masse übergingen. Nach 2 Jahren war die Substanz noch mit prächtig roter Farbe in Wasser löslich. Säuert man die wässerige Lösung des Goldsols mit verdünnter Essigsäure an, so scheidet sich ein dunkler schwerer Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser und nachfolgendem Trocknen in Form von schmutzig violetten zerreiblichen Stücken erhalten wird, die in Wasser zwar unlöslich sind, sich aber mit Leichtigkeit in Kalilauge mit der schönen roten Farbe des kolloiden Goldes lösen. Goldsole kann man auch mit Lysalbinsäure als Schutzkolloid herstellen. Lysalbinsaures Natrium, das in NaOH gelöst ist, wird mit $AuCl_3$-Lösung versetzt. Die Ausscheidung eines Nieder-

schlags tritt nicht ein. Die sich allmählich rotbraun färbende Lösung wird unter zeitweiligem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Hydrazinhydrat nicht mehr reagiert. Die dialysierte Lösung wird auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme verdampft und so ein schwach glänzendes, dunkelrotbraunes Pulver erhalten, das von Wasser mit der charakteristischen roten Farbe leicht und vollständig aufgenommen wurde.

Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Platin. C. Paal und C. Amberger (34) stellten kolloides Platin wie folgt her. Lysalbinsaures Natrium wird in der 30fachen Menge Wasser gelöst und etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des sämtlichen in der zuzusetzenden Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure enthaltenen Chlors notwendig ist. Die klare, dunkelrotbraune Lösung wird mit Hydrazinhydrat in geringem Überschuß versetzt, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung und Aufschäumen dunkel färbt. Nach beendigter Reduktion wird dialysiert, auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich im evakuierten Exsikkator zur Trockene gebracht. Das Präparat stellt schwarze, stark glänzende Lamellen dar, die sich in Wasser leicht und vollständig zu einer schwarzen undurchsichtigen Flüssigkeit lösen. Anstatt das Platinsol im Vakuum einzudampfen, kann man es auch mit Essigsäure versetzen. Es fällt ein schwarzer flockiger Niederschlag aus. Die Fällung trocknet im Exsikkator zu einem schwarzen Körper, welcher Farbe und Glanz der Pechkohle zeigt und sich beim gelinden Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge wieder kolloid löst. Nach einem Jahr war jedoch der größte Teil des Produkts in Alkali unlöslich geworden. Man kann Produkte, die bis zu 60 Proz. Platin enthalten, herstellen. Mit lysalbinsaurem Natrium kann man ebenfalls kolloides Platin herstellen. Lysalbinsaures Natrium wird in Wasser gelöst, NaOH und $PtCl_4$ in wässeriger Lösung zugesetzt und schließlich mittels Hydrazinhydrats reduziert. Nach beendigter Reduktion entfernt man den größten Teil der anorganischen Beimengungen durch Dialyse und versetzt dann die filtrierte kolloide Lösung so lange mit Essigsäure, als noch Fällung eines schwarzen feinflockigen Niederschlags stattfindet. Die durch Auswaschen auf dem Filter von der Mutterlauge befreite Fällung von kolloidem Platin + Lysalbinsäure wird in Wasser suspendiert und durch etwas NaOH in Lösung gebracht. Die Natronlauge wird durch Dialyse entfernt, die Lösung eingeengt und schließlich im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Das entstehende Produkt ist in warmem Wasser leicht löslich.

Palladium. Zur Herstellung kolloider Palladiumpräparate ist nur Protalbinsäure geeignet. Zu in Wasser gelösten protalbinsaurem Natrium wird Natronlauge, Palladiumchlorid und Hydrazinhydrat zugegeben. Nach erfolgter Reduktion wird dialysiert, bei 60—70° auf dem Wasserbad konzentriert und über Schwefelsäure zur Trockene eingedunstet. Es resultierten schwarze, glänzende Lamellen, die 32—76 Proz. Pd enthalten und sich in Wasser leicht lösen. C. Paal und C. Amberger (36) haben gezeigt, daß man anstatt mit Hydrazinhydrat auch mit Wasserstoff reduzieren kann. Protalbinsaures Natrium wird mit NaOH und Palladiumchlorür versetzt. Die in einem Kolben befindliche klare dunkelrote Lösung wird auf dem Wasserbade auf 60° erhitzt und während 2 Stunden reiner Wasserstoff bei dieser Temperatur eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit erscheint die Lösung im reflektiertem Licht schwarz. Nach beendeter Reduktion wird dialysiert, auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich im Vakuum zur Trockene gebracht. Das Präparat bildet schwarze glänzende Lamellen, die 47 Proz. Pd enthalten und sich in Wasser leicht mit den ursprünglichen Eigenschaften lösen. Kolloider Palladiumwasserstoff mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid wurde durch Reduktion des festen Präparates mit H_2 bei 60—110° gewonnen.

Iridium. Zur Darstellung des kolloiden Iridiums verfahren Paal und Amberger (34) wie folgt: Zu einer alkalischen Lösung von lysalbinsaurem Natrium gibt man $IrCl_4$ zu. In die Flüssigkeit wird 2proz. Natriumamalgam in kleinen Anteilen eingetragen. Die Reduktion geht rasch und lebhaft vor sich, wobei sich die Flüssigkeit erst braun und dann schwarz färbt. Man dialysiert, engt am Wasserbad ein und dunstet schließlich über Schwefelsäure im Exsikkator zur Trockene ein. Man erhält spröde, schwarze, stark glänzende Körner und Lamellen, die sich leicht und ohne Rückstand in warmem Wasser lösen. Die Präparate enthalten 18—40 Proz. Iridium.

Rhodium. C. Zenghel und B. Papaconstantinou (42) reduzierten zur Darstellung von kolloidem Rhodium Na_3RhCl_6 mit Formaldehyd in Gegenwart von protalbinsaurem Natrium. Die Sole kann man eindunsten und man erhält so feste in Wasser kolloidlösliche Produkte, die ca. 33 Proz. Rhodium enthalten.

Kupferoxyd, Kupfer. C. Paal und C. Leuze (39) stellten kolloides CuO wie folgt her. Protalbinsaures Natrium wird in Wasser gelöst und mit $CuSO_4$ gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in verdünnter NaOH gelöst. Die entstandene kolloide Lösung wird dialysiert. Man engt auf dem Wasserbade ein und bringt schließlich über Schwefelsäure zur Trockene. Das Präparat bildet schwarze, spröde, glänzende Lamellen. Im gepulverten Zustand ist es grau gefärbt. Das Präparat löst sich vollständig und leicht in kaltem Wasser zu einer im reflektierten Licht schwarzen, im durchfallenden Licht braunen Flüssigkeit auf. Mit lysalbinsaurem Natrium kann man gleichfalls kolloide Kupferoxydpräparate herstellen. Die festen Präparate behalten ihre Löslichkeit unbegrenzt bei.

Kupfer. Die rote Modifikation des kolloiden Kupfers wurde von C. Paal und C. Leuze (40) wie folgt dargestellt. Die Adsorptionsverbindung von kolloidem CuO mit protalbinsaurem Natrium wird in Wasser gelöst und einige Tropfen Ammoniak und etwas mehr als die zur Reduktion erforderliche Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Es tritt schon in der Kälte Reduktion ein. Nach Durchlaufen verschiedener Farben wird die Lösung rot. Man konzentriert im Wasserbad und dampft schließlich im Vakuum zur Trockene ein. Das Präparat bildet spröde, glänzende Lamellen mit purpurnem Oberflächenschimmer und ist in Wasser leicht löslich. Anstatt protalbinsaures Natrium kann man auch lysalbinsaures Natrium verwenden. Läßt man eine konzentrierte Lösung von kolloidem Kupferoxyd, die mit protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium geschützt ist, einige Stunden mit Hydrazinhydrat in der Kälte stehen, so geht das flüssige Hydrosol in die blaue Kupfermodifikation über. Es gelingt, das blaue Hydrosol in Kombination mit Protalbinsäure durch vorsichtige Fällung mit verdünnter Schwefelsäure in fester Form zu erhalten. Der Niederschlag bildet dunkelkupferfarbige Flocken,

der sich in verdünntem Alkohol mit den ursprünglichen Eigenschaften löst.

Osmium. C. Paal und C. Amberger (41) stellten kolloides Osmium wie folgt dar. Lysalbinsaures Natrium wurde in Wasser gelöst und eine schwach alkalische Lösung von K_2OsO_4 zugegeben. Die klare dunkelrote Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat tiefblau. Nach $^1/_2$stündigem Erwärmen wird sie im reflektierten Licht undurchsichtig schwarz und im durchfallenden Licht braunschwarz. Die gegen Wasser dialysierten Präparate werden auf dem Wasserbade konzentriert und schließlich bei Zimmertemperatur zur Trockene gebracht. Man erhält so schwarze glänzende, spröde Lamellen, die sich im Wasser leicht mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder lösen. Das Präparat ist noch nicht kolloides Osmium, sondern das feste Hydrosol eines Oxyhydrates dieses Elementes. Um dieses Produkt in kolloides Osmium überzuführen, reduziert man die zu einem groben Pulver vorsichtig zerdrückte Masse mit trockenem Wasserstoff zuerst in der Kälte, dann bei 30—40°. Das so erhaltene feste Hydrosol des elementaren Osmiums unterscheidet sich äußerlich nicht vom Ausgangsmaterial und löst sich in Wasser leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit. Nach 3 Jahren war das Präparat noch immer löslich. Ebenso wie mit Lysalbinsäure kann man das Präparat auch mit Protalbinsäure schützen. Anstatt mit Hydrazinhydrat kann man auch mit Aluminium reduzieren.

Quecksilber, Quecksilberoxyd. Quecksilbersole können durch Reduktion von $HgNO_3$ mittels Hydrazinhydrat in Gegenwart einer alkalischen Lösung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium hergestellt werden. Die Sole sind im flüssigen Zustand nicht sehr beständig, jedoch in fester Form ziemlich lange haltbar. Die Überführung des Kolloids in den festen Zustand ist nur möglich durch Fällung aus seiner Lösung mit verdünnter Essigsäure und möglichst raschem Trocknen des in wenig Alkali wieder gelösten Niederschlags. Das feste Produkt stellt schwarze, stark glänzende Lamellen dar, die nach fünfmonatigem Aufbewahren noch löslich sind. Im durchfallenden Licht bilden die Sole eine rotbraune Flüssigkeit. Anstatt mit Hydrazinhydrat kann man auch mit $Na_2S_2O_4$ reduzieren. Die so dargestellten Präparate enthalten immer etwas HgS. Zur Herstellung von in Wasser kolloid löslichem Quecksilber verfahren A. F. Gerassimov und B. M. Kosyrow (49) wie folgt: $HgCl_2$-Lösung wird tropfenweise einer Eiweißlösung in Eisessig bei 100° zugefügt, die Reduktion erfolgt durch das Eiweiß selbst. Man koaguliert mit Sodalösung, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn in Gegenwart von Natronlauge. Das durch Eindunsten und Trocknen bei 105° gewonnene Pulver enthält ca. 27,6 Proz. Quecksilber. Die 1proz. wässerige Lösung wird von der Luft kaum oxydiert. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Quecksilberoxyd. C. Paal (31) stellte kolloides Quecksilberoxyd folgendermaßen her: Protalbinsaures Natrium wird in heißer, wässeriger Lösung mit $HgCl_2$ gefällt und der Niederschlag auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Die Fällung wird in NaOH gelöst. Es resultiert eine gelbe, in dünner Schicht durchsichtige Flüssigkeit, die lichtempfindlich ist. Wird die kolloide Flüssigkeit vor dem Tageslicht geschützt und im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockene gebracht, so erhält man das Präparat in Form glasglänzender, spröder, rotbrauner, durchscheinender Lamellen, die sich langsam aber vollständig in kaltem, rasch in warmem Wasser lösen. Anstatt mit Protalbinsäure kann man auch mit Lysalbinsäure stabilisieren. In diesem Fall kann man das feste Produkt durch Fällung mit Alkohol gewinnen. Der Niederschlag geht beim Trocknen in bräunliche wasserlösliche Körner über. Vor Licht geschützt sind diese Körner beliebig lange haltbar und verlieren auch ihre Löslichkeit in Wasser nicht.

Silber, Silberkarbonat, -phosphat, -sulfid, -chlorid, -bromid, -jodid, -oxyd.

Silber. Zur Darstellung von kolloidem Silber versetzt C. Paal (32) protalbinsaures Natrium mit etwas $AgNO_3$. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird das $AgNO_3$ reduziert. Die kolloide Lösung wird durch Dialyse gereinigt. Nach dem Eindunsten der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt die Substanz als am Boden der Schale festhaftende Schicht, die nach dem Ablösen als grobkörniges, sprödes, dunkelstahlblaues Pulver mit lebhaftem Metallglanz erscheint, das sich leicht und vollständig in Wasser löst. Anstatt mit Protalbinsäure kann man die Präparate auch mit Lysalbinsäure herstellen.

Silberoxyd. Zur Herstellung von kolloidem Ag_2O verfährt C. Paal (30) folgendermaßen. Protalbinsaures Natrium wird in Wasser gelöst und zur heißen Flüssigkeit so lange $AgNO_3$ zugegeben, als noch Fällung eintritt. Der Niederschlag wird gewaschen und das Salz noch feucht mit Wasser zu einem Brei verrieben und Natronlauge bis zur vollständigen Lösung zugegeben. Man erhält so eine im auffallenden Licht undurchsichtige, bräunlich graue, scheinbar milchig getrübte Flüssigkeit, die aber im durchfallenden Licht in dünner Schicht vollkommen klar und durchsichtig ist und bräunliche Farbe besitzt. Bei der Dialyse diffundiert kein Silber. Bei längeren Stehen im Dunkeln geht die gelbbraune Farbe allmählich in ein tiefes schwarzbraun über. Zur Gewinnung fester Präparate wird das Sol mit dem 8—10fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, wobei sich ein fast weißer, käsig flockiger Niederschlag ausscheidet. Es wird mit absolutem Alkohol dekantiert, abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat stellt im trockenen Zustand eine bräunliche, amorphe, zerreibliche Masse dar, die sich leicht und vollständig in Wasser löst. Zur Darstellung der Präparate kann man auch Lysalbinsäure verwenden.

Silberkarbonat, -phosphat, -sulfid, -chlorid, -bromid, -jodid. C. Paal und F. Voss (35) stellten kolloide Silbersalze her. Die Darstellung des Ag_2CO_3 geschah entweder durch Fällung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium, mit der dem Na-Gehalt äquivalenten Menge $AgNO_3$ und Auflösen des abfiltrierten Silbersalzes in Sodalösung oder durch abwechselnden Zusatz von $AgNO_3$ und Na_2CO_3 bis zur Bildung eines nicht mehr in Soda löslichen Niederschlags. Die kolloide Lösung wird mittels Dialyse gegen Wasser gereinigt. Nach der Dialyse wird auf dem Wasserbade konzentriert und dann im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Das feste Kolloid bildet glänzende Lamellen, die im reflektierten Licht schwarz, im durchfallenden Licht gelbbräunlich gefärbt erscheinen. Die dunkle Färbung des Präparates ist dadurch bedingt, daß während der Dialyse, die sich nicht umgehen läßt und mehrere Tage in Anspruch nimmt, ein sehr geringer Teil des Silberkarbonats zu

kolloidem Silber reduziert wird, das hinreicht, die Eigenfarben des Silberkarbonats zu verdecken. Frisch dargestellte Lösungen von kolloidem Ag_2CO_3 sind im auffallenden Licht milchigweiß und undurchsichtig, im durchfallenden Licht in dünner Schicht hellgelbbraun und vollkommen klar. Auch Protalbinsäure ist zur Darstellung des kolloiden Silberkarbonats geeignet. Die festen Präparate sind 2 Jahre haltbar. Kolloides Silberphosphat entsteht auf Zusatz von $AgNO_3$ zu einer mit überschüssigem Na_3PO_4 versetzten Lösung von lysalbinsaurem Natrium. Hierbei erzeugt jeder einfallende Tropfen der Silberlösung einen Niederschlag von Ag_3PO_4, der sich bei Gegenwart von überschüssigem Alkaliphosphat kolloid löst. Man versetzt die Flüssigkeit so lange mit Silbernitrat, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet, den man durch Zusatz von etwas Na_3PO_4 wieder in Lösung bringt. Es resultiert so eine im auffallenden Licht undurchsichtige Flüssigkeit, die einer gelblichen Milch gleicht. Man dialysiert und dunstet schließlich im Vakuum zur Trockene ein. Es entstehen gelbbraune, durchscheinende Lamellen, die ca. 39 Proz. Silber enthalten. Die Lamellen sind nach $2^1/_2$ Jahren noch leicht in Wasser löslich. Kolloides Silbersulfid erhält man durch Auflösen von protalbin- oder lysalbinsaurem Silber in $(NH_4)_2S$. Man kann feste Hydrosole herstellen, die nach 2 Jahren in Wasser noch löslich sind. Zur Darstellung des kolloiden Silberchlorids verfährt man wie folgt: Lysalbinsaures Natrium wird mit $AgNO_3$ versetzt und der Niederschlag, ohne daß er vorher abfiltriert wurde, mit Natronlauge in Lösung gebracht. Gibt man NaCl hinzu, so verwandelt sich die Flüssigkeit in eine fast weiße graustichige Milch. Man dialysiert und dampft schließlich im Vakuum ein. Es hinterbleiben spröde Lamellen von grauer Farbe, mit einem Stich ins Rötliche, die 35,3 Proz. Silber enthalten. Die Lamellen waren nach einem halben Jahr noch in Wasser löslich. Silberbromid und Silberjodid werden analog hergestellt.

Selen. C. Paal und C. Koch (37) stellten kolloides Selen auf folgende Weise her: Protalbinsäure wird in Wasser gelöst und Selensäure zugesetzt, dann wird mit Hydrazinhydratlösung und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Flüssigkeit färbt sich unter starker Schaumbildung blutrot. Durch gelindes Erwärmen wird die Reduktion zu Ende geführt, wobei sich rote Flocken von kolloidem Selen mit freier Protalbinsäure abscheiden. Ohne abzufiltrieren bringt man die Fällung durch Zusatz von Soda wieder in Lösung und dialysiert gegen destilliertes Wasser. Das flüssige Hydrosol des Selen gleicht im auffallenden Lichte arteriellem Blut. Die Sole werden am Wasserbade eingeengt und schließlich im Exsikkator zur Trockene gebracht. Das feste Hydrosol bildet dunkelrote, glänzende, emailleartige Lamellen, die sich in der Kälte leicht und vollständig in Wasser lösen. Nach $2^1/_2$ Jahren waren die Präparate noch vollständig löslich. Zur Reduktion kann man auch Hydroxylamin verwenden. Anstatt mit Protalbinsäure kann man auch mit Lysalbinsäure arbeiten.

Tellur. C. Paal und C. Koch (38) stellten kolloides Tellur (braune Modifikation) nach folgendem Verfahren her: Protalbinsaures Natrium wird in Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Tellursäure versetzt. Die gelbe Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt und Hydranzinhydrat zugegeben. Die Reaktion macht sich durch die auftretende dunkle Färbung und durch das Schäumen der Flüssigkeit bemerkbar. Man dialysiert, engt auf dem Wasserbad ein und bringt schließlich über konzentrierter Schwefelsäure zur Trockene. Man erhält schwarzbraune, glänzende Lamellen, die sich in Wasser leicht und vollständig auflösen. Das feste Kolloid war nach dreijähriger Aufbewahrung unverändert. Zur Darstellung der blauen Modifikation verfuhren obige Verff. folgendermaßen. Protalbinsaures Natrium wurde in Wasser gelöst, Tellursäure, in überschüssiger Soda gelöst, wurde zugesetzt und zum Sieden erhitzt. In die schwach siedende Mischung wurde salzsaures Hydroxylamin vorsichtig eingetragen. Die Reduktion geht langsam vor sich. Es resultiert eine indigoblaue Lösung. Man dialysiert, engt am Wasserbade ein und bringt schließlich über Schwefelsäure zur Trockene. Man erhält schwarze, glänzende, spröde Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Man kann die Präparate auch mit Lysalbinsäure herstellen.

Silber, Silberjodid, Quecksilberjodid. Fritz Heidelberg (47) beschreibt die Herstellung eines Schutzkolloides aus Eiweißkörpern, das zur Darstellung kolloider Lösungen obiger Stoffe geeignet erscheint. Eiweißstoffe werden in neutraler oder alkalischer Lösung der Einwirkung eines pflanzlichen oder tierischen Ferments wie Pepsin, Trypsin, Papain oder dergleichen unterworfen. Z. B. einer Lösung von 50 g Kasein in 400 ccm Wasser und 10 ccm 20proz. Natronlauge werden bei 40° 5 g Papain unter Rühren zugesetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 10 ccm 20proz. Natronlauge gelöst. Durch Eindampfen der Lösung zur Trockene wird das Schutzkolloid in Schuppen erhalten. Zur Herstellung einer kolloiden Silberlösung wird eine Lösung von $AgNO_3$ in überschüssigem NH_3 mit dem Schutzkolloid versetzt und der erhaltene Niederschlag durch Zusatz von Natronlauge wieder gelöst. Die schnell braun werdende Lösung wird langsam auf 100° bis zur Beendigung der Reduktion erhitzt und gegebenenfalls durch Dialyse oder Fällung mit Säuren oder Auflösen des Niederschlags in Alkali gereinigt. Entsprechend wird eine kolloide HgJ-Lösung erhalten. Fügt man zu einer Lösung des Schutzkolloids nacheinander eine Lösung von $HgCl_2$ und NaCl, verdünnter KOH, wässerige NH_3 und KJ-Lösung, so entsteht eine dunkelrote Flüssigkeit von kolloidem HgJ. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

h) Quark, Kuhfleisch, Pferdeblutkuchen.

Silber. J. P. Jeftima (44) verwendet zur Herstellung von Silbersolen Lösungen von Quark, Kuhfleisch, Pferdeblutkuchen. Die beiden ersteren liefern verhältnismäßig hochprozentige Produkte. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

II. Pflanzenschleime.

a) Gummi.

Geeignet zur Herstellung von Blei-, Kupfer-, Quecksilbersulfid. E. W. Lewis und H. Waumsley (52) beobachteten die Bildung von kolloiden Metallsulfiden in Gummilösungen. Bei Berührung von metallischem Blei mit Lösungen von technisch reinem Gummi in 90proz. Benzol des Handels beobachtet man ein allmähliches Dunkelwerden der Lösung, was auf die Bildung von PbS in Gegenwart von Gummi als Schutzkolloid zurückzuführen ist. Kupfer und Quecksilber zeigen ein ähnliches Verhalten. (Ref. nach dem Ref. in der Kolloid-Z.)

b) Gummiarabikum.

Geeignet zur Herstellung von: Bleiweiß, Jod, Iridium, Molybdän, Quecksilber, Palladium, Platin, Palladiumhydroxydul, Platinhydroxydul, Rhodium, Silber, Wismut, Wismutsulfojodid, Wismutsulfid.

Bleiweiß. Gummiarabikum wird zur Erzeugung von fein verteiltem Bleiweiß verwendet (siehe auch Id).

Jod. E. J. Miller stellte mit Gummiarabikum als Schutzkolloid kolloides Jod her. Man erhält stabile, ziegelrote bis braune Suspensionen bei der Reaktion $Na_2J(OJ) + 2HCl \rightarrow 2NaCl + J_2 + H_2O$. [Zur Herstellung des $Na_2J(OJ)$ wird eine 1—2proz. NaOH-Lösung schnell mit J_2 bis zur beginnenden Rotfärbung behandelt und von den Jodkristallen rasch abgesaugt. Die verdünnte Lösung ist einige Stunden haltbar.) Eine mikroskopische Untersuchung der Suspension zeigt, daß eine Emulsion flüssiger Jodtröpfchen in einer gesättigten wässerigen Jodlösung vorliegt. Der maximale Durchmesser der Jodteilchen beträgt ca. 0,2 μ. Nach Zusatz von Traubenzucker oder Gummiarabikum bis zur Syrupkonsistenz kann die Emulsion ohne merklichen Jodverlust bis zur Trockene gebracht werden. Die feste Masse ist durch Wasser emulgierbar und liefert mit Wasser schnell eine gesättigte Jodlösung. Das Pulver wird als Antisepticum empfohlen. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Molybdän. P. Vessie (59) stellte mit Hilfe von Gummiarabikum kolloides Molybdän her. Eine wässerige Suspension von MoO_3 in einer Lösung von Gummiarabikum wird mit Formaldehydnatriumsulfoxylat versetzt. Die entstehende Lösung wird im Vakuum eingedampft. Es bleibt ein schwarzes, in heißem Wasser lösliches Pulver zurück.

Quecksilber. A. Gutbier (54) stellte durch Einleiten von überhitztem Quecksilberdampf in eine Gummiarabikumlösung Hg-Sole her. Sie sind vollkommen undurchsichtig und haben im auffallenden Licht einen schwachen grauen Schimmer. Am besten bewährt sich eine 1proz. Gummiarabikumlösung. Die Sole sind ca. 2 Wochen haltbar, während sie ohne Schutzkolloid nach 24 Stunden ausflocken.

Rhodium. A. Gutbier und E. Leutheusser (53) stellten durch Reaktion von $Na_3[RhCl_6]$ bei 90° mittels Hydrazinhydrat in Gegenart von Gummiarabikum braun gefärbte Rhodiumsole her. Die besten Sole erhält man, wenn die Konzentration des $Na_3[RhCl_6]$ und des Gummiarabikums nicht unter 1 Proz. ist. Die dialysierten Systeme sind monatelang haltbar. Durch Eintrocknen über Schwefelsäure lassen sich feste reversible Produkte gewinnen.

Platin, Palladium, Iridium. A. Gutbier und G. Hofmeier (58) stellten kolloides Platin durch Reduktion von $PtCl_4$ mittels Hydrazinhydrat in Gegenwart von Gummiarabikum dar. Nach der Dialyse erhält man eine äußerst beständige kolloide Lösung. Durch Eindunsten im Wasserbad und Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure, erhält man ein festes Hydrosol, das sich in lauwarmem Wasser leicht wieder auflöst. Palladiumsole erhält man durch Reduktion von Palladiumchlorür mittels Hydrazinhydrat ebenfalls in Gegenwart von Gummiarabikum. Die so erhaltenen Palladiumsole sind äußerst beständig. Iridiumsole erhält man durch Reduktion von Iridiumammoniumchlorlösung durch Hydrazinhydrat in Gegenwart von 1proz. Gummiarabikumlösung.

Palladiumhydroxydul, Platinhydroxydul, Palladium. A. Skita und W. A. Meyer (55) stellten mittels Gummiarabikum als Schutzkolloid kolloides Palladiumhydroxydul her. Eine Lösung von $PdCl_2$ und Gummiarabikum wird mit einer kalten Sodalösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Die anfänglich dunkelbraune Lösung wird durch längeres Kochen schwarzbraun. Die dialysierte Lösung ist gegen Neutralsalze beständig. Engt man die dialysierte Palladiumhydroxydullösung im Vakuum ein und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene, so bildet sich eine gallertartige Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist und die allmählich zu festen, glänzenden Lamellen eintrocknet. Dieses Produkt ist im kalten Wasser nicht löslich, kann aber durch Kochen mit Wasser, besonders in Gegenwart von Spuren Säure oder Alkali, in Lösung gebracht werden. Kolloides Platinhydroxydul wird folgendermaßen hergestellt. Eine Lösung von Kaliumplatinchlorür und Gummiarabikum wird mit Natronlauge versetzt und unter Rühren gekocht, bis die Lösung dunkelbraun gefärbt ist. Die Lösung ist gegen Elektrolyte sehr beständig und kann durch Wasserstoff zu kolloiden Platinlösungen reduziert werden. Durch vorsichtiges Einengen im Vakuum und Trocknen im Exsikkator gibt die dialysierte Lösung von Hydroxydul ein schwarzes Produkt, das in Wasser unlöslich ist, aber durch Spuren von Alkali leicht peptisiert wird. Durch Einleiten von Wasserstoff in eine Lösung von $PdCl_2$ und Gummiarabikum erhält man eine kolloide Palladiumlösung. Zur Herstellung von reversiblem Palladium geht man besser von einer durch Wasserstoff reduzierten Palladiumhydroxydullösung aus. Die kolloide Lösung wird im Vakuum eingedampft und schließlich über Schwefelsäure getrocknet. Es bilden sich tiefschwarze glänzende Lamellen, die leicht in Wasser löslich sind.

Silber. T. Satow (62) stellte mit Hilfe von Gummiarabikum kolloide Silberlösungen her. Eine 20proz. Lösung von $AgNO_3$ wird mit einer 5—10proz. Lösung von Gummiarabikum und einer 1—2proz. Lösung von NaOH vermischt. Die Masse bleibt einige Stunden stehen. Die erhaltene kolloide Silberlösung ist haltbar und kann mit Lanolin vermischt werden. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

Wismutsulfojodid, Wismut, Wismutsulfid. Kuhn und Pirsch (21) stellten durch Einleiten von H_2S in eine $Bi(NO_3)_3$-Lösung Bi_2S_3-Sole her, die beständig waren, falls sie durch Gummiarabikum geschützt wurden. Auch Wismutsulfojodidsole können mit Gummiarabikum als Schutzkolloid hergestellt werden. Sie enthalten bis zu 0,5 mg Bi auf 1 ccm Lösung (siehe auch unter Id).

A. Gutbier und Th. Kautter (16) stellten mit Gummiarabikum als Schutzkolloid (0,5 Proz.) durch Reduktion von $Bi(NO_3)_3$-Lösung kolloides Wismut her. Die kolloiden Lösungen sind in der Durchsicht dunkelbraun und in der Aufsicht tiefschwarz. Sie vertragen nach der Dialyse sowohl Kochen unter Rückfluß als auch vollständiges Gefrieren ohne weitgehende Ausflockung. Die dialysierten Systeme lassen sich auf dem Wasserbade zur Trockene eindampfen. Die schwarzen metallisch glänzenden Rückstände sind in warmem Wasser vollständig zerteilbar. Es gelingt unschwer, feste Präparate bis zu 36 Proz. Wismut mit nur 1 Proz. Schwefel herzustellen.

A. Gutbier, Th. Kautter und E. Leutheusser (53) haben gezeigt, daß man Wismutnitrat anstatt mit $Na_2S_2O_4$ mit Formaldehyd reduzieren kann. Hierbei bewährt sich Gummiarabikum als Schutzkolloid am besten.

c) Kirschgummi.

J. Müller (60) empfiehlt zur Herstellung kolloider Lösungen von Bariumsulfat, Bleisulfat, Bleiweiß, Blutkohle, Chromoxyd, Eisenoxyd, Graphit, Metallsulfide, Molybdän, Platin, Schwefel, Selen, Silizium, Tellur, Titan, Tierkohle dieselben in fein gemahlenem oder amorphem oder kleinkristallinem Zustand mit wässerigen Lösungen von Kirschgummi innig zu vermischen. Man kann die zu kolloidisierenden Stoffe auch zunächst als Hydrosole gewinnen und hierauf Kirschgummi zufügen. H. Hemalmann (61) wurde ebenfalls ein Patent auf die Verwendung von Kirschgummi als Schutzkolloid erteilt. (Ref. nach dem Chem. Zbl.)

(Schluß folgt.)

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Foster, H. D., und D. B. Keyes, **Katalysatoren für die Oxydation von Azetaldehyd in der Dampfphase.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1254, 1937.)

Beschreibung der Apparatur und Methodik. Reine Silikagele, und zwar die als Xerogel und Aerogel bezeichneten Typen, sind für diese Reaktion im allgemeinen am wirksamsten. Noch günstiger ist nur ein Silikagel mit 0,19 Prozentgehalt an Platinoxyden, mit dem Ausbeuten an Essigsäure von 90 Proz. zu erzielen waren. Nähere Angaben folgen über Temperatureinfluß, Durchsatzgeschwindigkeit, Verhältnis der Reaktionskomponenten und die Wärmegeschichte der Katalysatoren. Pr.

Kornfeld, G., **Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion der Wasserstoffatome mit der Gefäßwand.** (Physic. Rev. [2] **51**, 689.)

Die Kettenreaktion der Vereinigung von H_2 und Cl_2 bei 220° ist sehr ähnlich jener, welche bei Zimmertemperatur durch Belichtung erfolgt. Nur ist im ersteren Fall die Kettenreaktion häufiger gehemmt durch Zusammenstöße der Atome mit der Gefäßwand. R. E. Lg.

Boutaric, A., **Über einige einfache die Erscheinungen der Adsorption in Gemischen ausdrückende Formeln.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1149, 1937.)

Aus der Gleichgewichtsbedingung Perrins leitet Verf. eine Reihe von Gleichungen ab, die die Verhältnisse bei Adsorption von zwei verschiedenen Körpern auf der gleichen Oberfläche beleuchten und mit den experimentellen Befunden gut übereinstimmen. P. M.

Dobine, M., **Die Adsorption des Systems Essigsäure—Wasser an Blutkohle.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1388, 1937.)

Dobine, M., **Möglichkeit einer Methode zur Bestimmung der wahren Adsorption des Lösungsmittels und des gelösten Körpers in konzentrierten Lösungen.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 430, 1938.)

Während für die Adsorption verdünnter Essigsäure an Blutkohle allgemein die Gültigkeit der logarithmyschen Isotherme anerkannt wird, widersprechen die Aussagen über die Adsorption konzentrierter Essigsäure einander. Verf. zeigt, daß diese Widersprüche durch den Zustand der zur Adsorption verwandten Kohle bedingt sind. Die Adsorption an feuchte Kohle strebt asymptotisch einem Grenzwert zu, während die Adsorption an völlig trockene Kohle bei steigender Konzentration durch ein Maximum geht und dann wieder absinkt. Dabei adsorbiert die feuchte Kohle scheinbar mehr Essigsäure als die trockene, was aber in der Verdünnung der Lösung durch die Feuchtigkeit der Kohle seine Erklärung findet. — Der Vergleich der scheinbaren Adsorption an feuchte und an trockene Kohle gestattet, die wahre Adsorption des Wassers und der Essigsäure zu berechnen. Es ergibt sich, daß die wahre Adsorption sowohl des Lösungsmittels als des gelösten Körpers im Gegensatz zur scheinbaren, der Adsorptionsisotherme entsprechenden Adsorption mit wachsender Konzentration ansteigt. Dabei ist die wahre Adsorption der Essigsäure größer als die des Wassers. P. M.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Mérigoux, R., **Untersuchungen über die Verunreinigung von Gläsern durch fettige Stoffe.** (Rev. Opt. théor. Instr. **16**, 281, 1937.)

Das Glas wird hier von fettigem Belag befreit durch Kochen in Chromschwefelsäure und Trocknen in der Flamme. Beim Anhauchen bildet sich dann eine geschlossene Wasserschicht statt des tauähnlichen bei den nicht so behandelten Gläsern.

[Prausnitz u. a. haben von der Chromschwefelsäure abgeraten, weil Chromverbindungen adsorbiert werden können. Auch die Flammengase könnten einen Rückstand hinterlassen. Ref.]

Durch die dünne Wasserschicht, die sich in feuchter Luft auf gereinigten Glas bildet, wird der Absatz von fettigen Stoffen aus der Luft gehemmt. Trockenheit befördert die Verunreinigung.

Anderseits dehnt sich aber ein Fettsäuretropfen auf einem trockenen Glas um das vierfache aus, wenn man durch Anhauchen eine dünne Wasserschicht schafft. Beim Verdunsten dieses Wassers verkleinert sich der Tropfen wieder zur ursprünglichen Größe. R. E. Lg.

Kohlschütter, H. W., und F. Spiess, **Herstellung verglimmender Eisenhydroxyde durch Fällung an Grenzflächen.** (Z. anorg. allg. Chem. **236**, 165, 1938.)

Bei der Entwässerung eines amorphen Metallhydroxyds folgen aufeinander: 1. Unter 100° schwache Schrumpfung des Gels. 2. Über 100° geht dieses rascher. 3. Um 400° Kristallisation von α-Fe_2O_3. Die freiwerdende Wärme führt zum Glimmen. 4. Bis 800° Vervollständigung der Gitterbildung. 5. Um 800° lebhafte Rekristallisation des feinteiligen Oxyds, wahrscheinlich als Folge des Austrittes letzter Wasserreste. 6. Über 1000° Auflockerung des α-Fe_2O_3-Gitters.

Der Eintritt des Glimmens [Berzelius-Effekt] ist auch davon abhängig, ob das Hydroxyd in diskretdisperser oder in kompakt-disperser Form vorlag. Ausgesprochen kompakt-disperses $Fe(OH)_3$ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Kristalle von Eisen(III)sulfat. Es wird ausgefällt in einer schwachen Grenzschicht auf dem Kristall. Die Starrheit der Gelstruktur ist um so stärker, je höher die Ammoniak-Konzentration war. Diese Präparate sind zu Untersuchungen über das Verglimmen besonders gut geeignet.

Für das Verglimmen ist der Aufbau der ganzen festen Phase und der ersten Entwässerungsprodukte maßgebend, nicht nur (wie für die katalytische Aktivität) die Oberflächenentwicklung und Oberflächenstruktur. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Bungenberg de Jong, H. G., G. G. P. Saubert und H. L. Booy, **Der Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate, III—IV.** (Protoplasma **29**, 481 und 536, 1938.)

Diese für die Versuchstechnik wichtige Fortsetzung (s. Kolloid-Z. **82**, 231) behandelt nur Oleatkoazervate und führt (in Mitt. III) durch Versuche über den Einfluß der Temperatur während des Einsetzens der Reihen und ihrer Abänderung auf eine schon gebildete Koazervatschicht zu einer einfachen Versuchsform, der sogenannten Volummethode; das Einsetzen der vergleichenden Versuchsreihen erfolgt danach nachmittags, die Ablesung am andern Morgen. Weitere Versuchsreihen zeigen für einige Alkohole — besonders im Falle der „Schrumpfung" (s. Kolloid-Z. **82**, 230) — bei konstanter Temperatur die Abnahme der prozentualen Volumänderung des Koazervats mit Erhöhung der KCl-Konzentration, bei konstanter Salzmenge aber mit der Temperaturerhöhung; auch diese Ergebnisse werden in Hinweisen auf die Versuchsausführung ausgewertet.

Mitt. IV behandelt den für den Zustand der Oleatkoazervate sehr einflußreichen Faktor der Autosensibilisation — d. i. die unter gewissen Umständen aus den Hauptkomponenten des lyophilen Systems (hier besonders: Einfluß der Ölsäure) herrührende „verdichtende" Wirkung (s. Kolloid-Z. **82**, 230) — und ihren Einfluß auf die Wirkung von Nichtleitern. Daß bestimmte Unterschiede von Oleatstammlösungen auf wechselnden geringen Mengen freier Ölsäure beruhen, wird durch experimentelle Darstellung jener Verschiedenheiten durch HCl-Zusatz belegt. Verschiedene höhere Fettsäuren verhalten sich gegen Koazervate nicht indifferent, sondern bewirken starke „Verdichtung" bis Entstehung doppelbrechender, körniger Massen. Auch die CO_2-Empfindlichkeit der Koazervate, sowie die „verdichtende" Wirkung niederer Fettsäuren müssen auf Bildung freier Ölsäure beruhen. — Infolge Autosensibilisation muß bei Alkoholen die „verdichtende" Wirkung der Kohlenwasserstoffkette gegenüber der „schwellenden" der Hydroxylgruppe abgeschwächt werden, so daß gleiche „schwellende" Totalwirkung der niederen Alkohole schon bei geringeren Konzentrationen, gleiche „schrumpfende" von Butyl- und Amylalkohol erst bei höheren Konzentrationen auftritt. Als biologisch bedeutsame Folgerung ergibt sich die Abhängigkeit der Alkoholwirkung auch vom Zustand des beeinflußten Substrats. —r.

Baughan, E. C., **Mechanismus des Liesegangschen Phänomens.** (Nature, London **134**, 778, 1934.)

Es wurden bis zu 11 Ringe mit gleichem Abstand erhalten, als $AgNO_3$ unter Wirkung eines angelegten Potentials in Gelatinegallerte einwanderte, die 0,01 n NaCl enthielt. Mit Schemjakin (1934) wird angenommen, daß die Ringbildung zusammenhängt mit der de Broglie'schen Wellenlänge des wandernden Teilchens. R. E. Lg.

Swyngedauw, J., **Kontrolle des isoelektrischen Zustandes von Gelatinegelen durch Elektrofiltration.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 33, 1937.)

Swyngedauw, J., **Elektrochemische Herstellung von Gelatine im isoelektrischen Zustand. Bedeutende Unterschiede zwischen den isoelektrischen Punkten der Gelatinen des Handels.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 35, 1937.)

Swyngedauw, J., **Quantitative Untersuchung der Abhängigkeit der Elektrofiltration durch Gelatinegele vom p_H.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 39, 1937.)

Swyngedauw, J., **Elektrometrische Messung des p_H von Gelatinegelen mittels der Chinhydronelektrode.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 42, 1937.)

Die beiden ersten und die vierte dieser Mitteilungen sind technischer Natur. Die Elektrolyse eines Gelatinegels zwischen Platinelektroden ist das bequemste und sicherste Mittel, eine völlig isoelektrische und von beweglichen Ionen freie Gelatine herzustellen. Die „Elektrofiltration" ist ein einfaches und sehr genaues Verfahren zur Feststellung, ob eine Gelatineprobe wirklich isoelektrisch ist: in diesem Falle darf eine von einem Gleichstrom durchflossene, in zwei durch eine Schicht dieser Gelatine getrennte Kammern befindliche KCl-Lösung, deren p_H gleich dem der Gelatine ist, keine Bewegung zeigen. Das p_H an der Oberfläche eines Gelatinegels kann mit der Chinhydronelektrode gemessen werden; man streut etwas Chinhydron auf die Oberfläche und drückt die Elektrode mittels eines kleinen Gewichts auf die betreffende Stelle auf. — Die Geschwindigkeit der Elektrofiltration einer KCl-Lösung durch eine Schicht isoelektrischer Gelatine hängt bei konstanter Stromstärke und Spannung vom p_H der Lösung ab. Ist die Reaktion saurer als am isoelektrischen Punkt, so bewegt sich die Lösung gegen den Strom, ist sie alkalischer, so ist die Bewegung dem Strom gleichsinnig. Die Geschwindigkeit ist größer auf der sauren als auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punkts. Hier wie dort existiert ein kritischer Punkt (p_H = 3,5 bzw. 6,5), jenseits dessen die Geschwindigkeit der Elektrofiltration nicht mehr zunimmt. Innerhalb dieser kritischen Punkte ist der Zuwachs der Elektrofiltrationsgeschwindigkeit annähernd dem Abstand vom isoelektrischen Punkt proportional. P. M.

Swyngedauw, J., **Das Verhalten der Gelatinegele bei der Elektrolyse.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 1195, 1937.)

Die Entwicklung und Anordnung der Quellungs- und Entquellungszonen während der Elektrolyse eines Gelatinegels hängt von zwei Faktoren ab, nämlich vom p_H des Gels im Vergleich zum isoelektrischen Punkt und von seinem Gehalt an mineralischen Verunreinigungen. Die sogenannte anodische Depression bildet sich an der Anode, wenn das Gel alkalischer als $p_H = 4{,}7$, aber an der Kathode, wenn es saurer ist. Am Ort dieser Depression ist das Gel streng isoelektrisch. Die Verunreinigungen durch Neutralsalze geben Anlaß zu Schwellungszonen: die im Strom wandernden Elektrolyseprodukte reißen ihr Solvatationswasser mit. P. M.

Taboury, M.-F., und M. Bellot, **Die Einwirkung des Lichts auf das Liesegang'sche Phänomen.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 45, 1937.)

Die eine gewisse Zeit dauernde Bestrahlung des Bichromat-Bromkali-Agar-Agars fördert die Ausbildung der Liesegang'schen Ringe, längerdauernde Bestrahlung schwächt sie ab. Diese Erscheinungen werden durch das vom Gel absorbierte Licht bewirkt und sind dessen Intensität proportional. Gewaschene, bromidfreie Agarplatten zeigen auch nach längerer Bestrahlung keine periodische Ausfällung. Die in den Versuchen gemessenen Ringabstände entsprechen dem empirischen Jablczynski'schen Gesetz. P. M.

Heller, W., und G. Quimpfe, **Die isotherme reversible Änderung der Absorption in thixotropen Solen.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 857, 1937.)

Der Absorptionskoeffizient eines frisch geschüttelten thixotropen Sols nimmt schon vor der Erstarrung stetig zu. Diese Beobachtung spricht für die Richtigkeit der Annahme, daß die thixotrope Erstarrung auf der Bildung von Geloiden, d. h. reversiblen Aggregaten der Teilchen beruht. P. M.

Boutaric, A., und S. Thévenet, **Die von der Zeit und dem Einfluß der Elektrolyte abhängigen Variationen der Viskosität der kolloiden Arsensulfidlösungen.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 862, 1937.)

Die Viskosität von Arsensulfidsolen nimmt vom Augenblick der Herstellung an ab und erreicht um so rascher einen Endwert, je höher die Temperatur ist, der man das Sol aussetzt. Elektrolytzusatz vermindert zunächst die Viskosität, die dann nach Durchgang durch ein Minimum wieder ansteigt. Hinsichtlich des Einflusses der Kationen lassen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten feststellen: Das Viskositätsminimum wird bei um so kleineren Elektrolytkonzentrationen erreicht, je höher die Wertigkeit des Kations ist; anderseits nimmt das Ausmaß der maximalen Viskositätserniedrigung mit steigender Wertigkeit des Kations ab. Das durch Zusatz eines einwertigen Kations hervorgerufene Minimum entspricht dem Endwert, dem die Viskosität des sich selbst überlassenen Sols zustrebt. Das Anion übt keinen deutlichen Einfluß aus; basische Elektrolyte lassen durch fortschreitende Auflösung der As_2S_3-Mizellen die Viskosität stetig absinken. P. M.

Heller, W., **Der Einfluß der Größe kolloider Teilchen auf ihre optische Anisotropie.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 971, 1937.)

Nach der Mie'schen Theorie verschiebt sich die Absorptionskurve eines dispersen Systems um so mehr nach den großen Wellenlängen, je größer die Teilchen sind. Es fragte sich, ob diese Aussage auch für disperse Systeme mit anisotropen Teilchen gültig bleibt. Die Absorptionskurven von Eisenoxydsolen verschiedener Teilchengröße unterscheiden sich in der Tat in diesem Sinne voneinander. Die beobachteten Unterschiede übertreffen aber sogar die theoretischen Erwartungen, was vielleicht eine Besonderheit der anisotropen Sole darstellt. Auf jeden Fall kann man wohl die Widersprüche zwischen den von den verschiedenen Autoren gefundenen Absorptionskurven gewisser disperser Systeme auf Unterschiede in der Teilchengröße der betreffenden Sole zurückführen. P. M.

Zenghelis, C., und E. Stathis, **Bildung von Kolloiden durch Wasserstoff.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 982, 1937.)

Nach Zusatz von ein wenig Gummiarabikum kann man durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs auf die Lösungen der Chloride des Silbers, des Goldes, des Platins, des Palladiums und des Rhodiums äußerst reine und stabile negativ geladene Sole herstellen, die weder durch normale Salzsäure noch durch n/2 Bariumnitrat koaguliert werden und durch Kochen bis auf ein Fünftel des Ausgangsvolumens eingeengt werden können. P. M.

Roche, J., und R. Combette, **Über die Reversibilität der Denaturierung und der Koagulation des Methämoglobins.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1011, 1937.)

Lösungen nativen Methämoglobins üben einen stärkeren osmotischen Druck aus als gleichkonzentrierte Lösungen der Reversionsprodukte denaturierten oder koagulierten Methämoglobins. Während der osmotische Druck des nativen Methämoglobins etwas rascher ansteigt als die Konzentration, bleibt der Anstieg des osmotischen Druckes der Reversionsprodukte hinter dem der Konzentration zurück, was auf die Bildung von Aggregaten oder Polymeren in den konzentrierten Lösungen hinweist. Obgleich die Reversionsprodukte denaturierten oder koagulierten Methämoglobins gewisse Eigenschaften mit dem nativen Methämoglobin gemeinsam haben, so bestehen demnach anderseits doch deutliche Unterschiede im physikalischen Verhalten. Denaturierung und Koagulation sind keine völlig reversiblen Vorgänge. P. M.

Heller, W., und G. Quimpfe, **Über die isotherme reversible Immobilisierung der Teilchen in thixotropen Solen.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1152, 1937.)

An Stelle der üblichen Messung der Erstarrungszeit messen Verff. die Zeit, nach deren Ablauf die Teilchen eines Goethitsols nicht mehr beweglich sind, sich infolgedessen im magnetischen Feld nicht mehr ausrichten und keine Zweifarbigkeit mehr verursachen. Die Methode gestattet, die fortschreitende Immobilisierung fortlaufend zu beobachten und zeigt im besonderen Falle, daß die Beweglichkeit der Teilchen schon lange vor der endgültigen Erstarrung wesentlich und kontinuierlich abnimmt. Der Absorptionskoeffizient des Systems hingegen verändert sich noch nach der völligen Immobilisierung der Teilchen, was von den Verff. auf eine Annäherung der in den Geloiden immobilisierten Teilchen aneinander zurückgeführt wird. P. M.

Champetier, G., und R. Viallard, **Über das Eindringen des Wassers in das Zellulosegerüst. Die Austauschreaktion zwischen Zellulose und schwerem Wasser.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1387, 1937.)

Läßt man Zellulose (Filtrierpapier oder Baum-

wolle) und schweres Wasser bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit aufeinander einwirken, so entspricht das sich einstellende Gleichgewicht stets einem Austausch von 3 Wasserstoffatomen pro Glukosegruppe gegen Deuterium. Das schwere Wasser bildet also nicht nur eine Schicht an der Oberfläche der Zellulosemizellen, sondern dringt in diese ein. Da die physikochemischen Eigenschaften des schweren Wassers denen des gewöhnlichen Wassers sehr ähnlich sind, darf man annehmen, daß auch dessen Moleküle zwischen die Zelluloseketten eindringen und sich auf diesen unter Hydratbildung fixieren. P. M.

Heller, W., und G. Quimpfe, **Der Einfluß einer Orientierung nichtkugeliger kolloider Teilchen auf ihre Aggregationsgeschwindigkeit.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1394, 1937.)

Die Teilchen eines thixotropen Eisenoxydsols verlieren im magnetischen Feld rascher ihre Beweglichkeit als außerhalb desselben. Die Ausrichtung der anisotropen Teilchen beschleunigt also ihre Aggregation zu Geloiden. Diese „taktokatalytische" Wirkung spielt bei jeder Koagulation von nichtkugeligen, teilweise orientierten Teilchen eine Rolle und erklärt zum Teil die mechanische Beschleunigung der thixotropen Erstarrung (Rheopexie). P. M.

Heller, W., und G. Quimpfe, **Über die beiden möglichen Orientierungen des kolloiden Goethits im magnetischen Feld.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 64, 1938.)

Doppelbrechung und Zweifarbigkeit des Goethitsols erfahren bei Steigen der Temperatur eine Umkehr des Vorzeichens. Diese Erscheinung ist a priori zwei verschiedenen Erklärungen zugänglich. Entweder ist die magnetische Achse der Teilchen ihrer kürzesten Dimension parallel und die magnetische Anisotropie vermindert sich bei steigender Temperatur, so daß die Formanisotropie die Überhand bekommt. Oder aber der Anstieg der Temperatur bewirkt eine Umkehr der optischen Anisotropie, ohne daß die Orientierung der Teilchen sich ändert. Die Versuche ergeben, daß die Strömungsdoppelbrechung der Goethitsole von der Temperatur unabhängig ist, während das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen und die Orientierung der Teilchen des im magnetischen Feld erstarrten Sols sich bei steigender Temperatur umkehren. Die erste der beiden a priori möglichen Erklärungen ist demnach die richtige. P. M.

Thévenet, S., **Der Einfluß des gleichen Elektrolyten auf die Viskosität eines Arsensulfidsols in verschiedenen Stadien seiner Entwicklung.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 763, 1938.)

Bei Einbringung steigender Mengen eines Elektrolyten in ein As_2S_3-Sol nimmt dessen Viskosität zunächst ab, geht durch ein Minimum und wächst dann wieder an. Das Minimum unterscheidet niemals den Grenzwert, dem die Viskosität des Sols während seiner spontanen Entwicklung zustrebt. Mit zunehmender Spontanentwicklung des Sols wird der absteigende Schenkel der nach Elektrolytzusatz auftretenden Viskositätsbewegung immer weniger ausgeprägt, und bei stark gealterten Solen beobachtet man nach Elektrolytzusatz nur noch einen fortschreitenden Anstieg der Viskosität. P. M.

Roll, F., **Gefügezonungen in gegossenen Werkstoffen.** (Gießerei **1938**, 25.)

Gelegentlich findet man auf Schliffen von Gußeisen, das längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt war, Gefügebildungen, die periodisch aufeinanderfolgen. Häufiger treten sie bei ebenso behandeltem Temperguß auf.

Eine rhythmische Kristallisation ist bei Leichtmetallen und anderen Legierungen bekannt. Globuliten- und Stengelkristallisation folgen periodisch aufeinander. Ob aber der Vergleich mit einer ähnlichen Kristallisation des Kaliumbichromats genügt, den L. Northcott (1934) gezogen hat, das wird bezweifelt. Northcott rechnete damit, daß die Verunreinigungen sich in Absätzen ausscheiden. Reine Kristalle sollen aber, besonders bei Kokillenguß, auch dazu neigen.

[Zeigt sich das auch bei wirklich reinem Metall, so ist daran zu denken, daß das Festwerden einer Zone in der Nachbarschaft eine Erwärmung und damit eine Verzögerung des Festwerdens bedingt. Das kann zu einem Rhythmus von dichteren und weniger dichten Zonen oder zu einer Aufeinanderfolge verschiedener Kristallformen führen. Ref.]

Roll weist auch auf die streifigen Eutektika und auf die Diffusionen, z. B. der Schwefelverbindungen und des Sauerstoffs im Metall hin. R. E. Lg.

Hüttig, G. F., und E. Strotzer, **Die Verfolgung der Alterungsvorgänge innerhalb glasiger Körper durch magnetische Messungen.** (Z. anorg. allg. Chem. **236**, 107, 1938.)

Ausgang von Hedvall's allgemeinem Erfahrungssatz, daß im Verlauf des Übergangs einer ortsfesten Molekülanordnung in eine andere ortsfeste Anordnung Zustände einer maximalen Reaktivität und auch sonstige extreme Zustände durchschritten werden. Verfolgung der Alterung (Entglasung) glasiger Körper an Hand der Änderungen der magnetischen Suszeptibilität, die bei paramagnetischen Körpern in sehr empfindlicher Weise auch auf geringfügige Änderungen in der Konstitution und in der Anordnung der Bausteine anspricht.

Untersucht wurde ein an sich diamagnetisches Tafelglas, dem durch Einführung von färbenden Metalloxyden die erforderlichen paramagnetischen Eigenschaften gegeben waren. Ein glasiger wasserfreier Borax hatte einen Zusatz von Kobaltoxyd. Ein glasiger Körper, der ohne Zusatz eines magnetischen Indikators paramagnetisch ist, wurde mit einiger Mühe aus $CO_2B_2O_5$ hergestellt, dem etwas Borsäureanhydrid zugesetzt war.

Da diese 3 so grundverschieden zusammengesetzten Körper übereinstimmende Merkmale in der die Alterungsvorgänge beschreibenden Suszeptibilitätskurve aufweisen, so wird man darin den Ausdruck allgemeiner, von dem chemischen Aufbau unabhängige Vorgänge während der Alterung eines Glases erblicken müssen. [Bei den beiden ersten Stoffen könnte der Verdacht geäußert werden, daß sich nur Veränderungen der paramagnetischen Füllkörper äußern. Allerdings könnten solche sekundär durch Glasänderungen bedingt sein. Ref.]

Die Kurven lassen auf die Superposition von mindestens 3 Teilvorgängen schließen. Aus dem magnetischen Verhalten allein kann man diese nicht deuten. Zu vermuten sind Stabilisierung der dem Glas charakteristischen Molekülanordnung (Verschwinden von Spannungen), Auflockerung dieser Anordnung, Zusammentritt der gelockerten Bausteine zu kristallinen Aggregaten, Ausscheidung der Gitterfehler in diesen Aggregaten u. a. R. E. Lg.

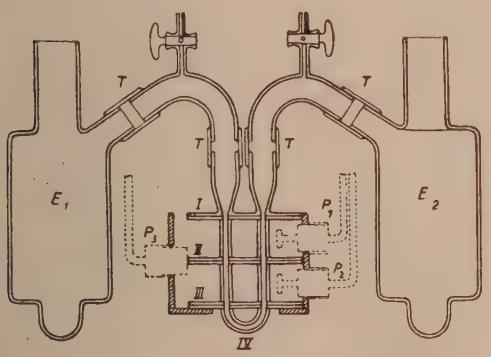
Wieland, H., und E. Stein, **Eisenperoxyd.** (Z. anorg. allg. Chem. **236**, 361, 1938.)

Nur Ferro-, nicht Ferrisalze katalysieren die Dehydrierung der Ameisensäure durch H_2O_2. Eisenperoxyd wirkt nicht anders wie reines H_2O_2, kann demnach nicht als aktive Zwischenstufe angesehen werden. Alles dies gilt auch für Cu. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Tiselius, A., **Ein neuer Apparat für die elektrophoretische Analyse gemischter Kolloide.** (Trans. Faraday Soc. **33**, 524, 1937.)

Durch die neue Form des U-Rohres kann man erheblich höhere Potentialdifferenzen anlegen als früher. Arbeitet man bei etwa 4°, so wird die Wärmekonvektion auf ein Minimum beschränkt. Muster der Einzelfraktionen lassen sich bequem entnehmen. Die optische Beobachtung der Refraktion an den Fraktionsgrenzen ist verbessert. Für schwierige Trennungen ist es möglich, große Elektrodengefäße anzubringen. — Die einzelnen Sektionen des Apparates lassen sich durch eine pneumatische Anordnung bewegen (Abbildung). Pr.



Apparat für die elektrophoretische Analyse nach Tiselius. E_1, E_2, Elektrodengefäße, größerer Typ für 100 ccm KCl-Lösung. T Kautschukschlauch. I, II, III, IV bewegliche U-Rohr-Sektionen; II und III sind bewegbar durch die pneumatische Anordnung P_1, P_2, P_3.

Gratia, A., **Herrichtung der Luftdruckultrazentrifuge von Henriot und Huguenard für biologische Zwecke.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 371, 1937.)

Bei der Verwendung des Henriot-Huguenardschen Rotors zu biologischen Zwecken ist der beim Anhalten entstehende Wirbel störend, der die verschiedenen Flüssigkeitsschichten wieder vermischt. Um diesen Übelstand zu umgehen, kann man während des Bestehens der vollen Drehzahl mit einer mechanisch bewegten Pipette Flüssigkeitsproben aus verschiedenen Schichten zur Analyse entnehmen. Ein anderes Verfahren besteht in der Verwendung eines Rotorblocks mit eingebohrten Bechern an Stelle eines völlig hohlen Rotors. Und schließlich kann man auch den Inhalt des Rotors vor dem Anhalten einfrieren. P. M.

Borin, P., **Note über die Sensibilisierung des Reagens zur kolloidalen Benzoereaktion.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 651, 1937.)

Die ungenügende Empfindlichkeit gewisser Benzoesole ist auf Mangel an Benzoesäure zurückzuführen. Verf. gibt ein einfaches Verfahren an, um solche Sole zu sensibilisieren. P. M.

Gratia, A., **Fortsetzung der Herrichtung der Henriot-Huguenard'schen Luftdruckzentrifuge für biologische Zwecke.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 1057, 1937.)

Anstatt, wie früher angegeben, den Inhalt des Rotors vor dem Anhalten zum Gefrieren zu bringen, um die Vermischung der verschiedenen Flüssigkeitsschichten zu verhindern, kann man auch die zu untersuchenden Substanzen in Gelatine oder Vaseline suspendieren und den Rotor während des Zentrifugierens erwärmen. Dies Verfahren empfiehlt sich besonders für solche Stoffe, die durch die Kälte Veränderungen erleiden können, wie z. B. die Eiweißkörper. P. M.

Gratia, A., **Über die Ultrazentrifugierung der Bakteriophagen.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 421, 1937.)

Fortsetzung der technischen Mitteilungen. Neue Methode zur Vermeidung des Wirbels beim Anhalten der Zentrifuge. In den Duraluminiumrotor wird ein Kranz enger Becher gebohrt, die mit je einem Zelluloseröhrchen ausgekleidet werden. Gegen Ende der Zentrifugierung wird das Ganze mit dem Chloräthylspray eingefroren. Man kann dann die Zelluloseröhrchen mit ihrem Inhalt aus dem Rotor nehmen und in beliebig dünne Schichten schneiden. P. M.

Gratia, A., und P. Manil, **Über die Ultrazentrifugierung der Pflanzenvirus.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 423, 1937.)

Die Kombination der Ultrazentrifugierung mit der Bawden'schen Methode (Erhitzen und Zusatz von Ammonsulfat) gestattet, das Virus der Mosaikkrankheit des Tabaks sehr rasch (in etwa 1 Stunde) in Kristallform zu isolieren. P. M.

Paic, M., und M. Chorokhoff, **Über die Ultrazentrifugierung des Hämolysins.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 877, 1937.)

Das spezifische Hämolysin des Kaninchenserums setzt sich im Ultrazentrifugalfeld rascher ab als die Globuline und hat infolgedessen ein etwas höheres Molekulargewicht als diese. P. M.

Gratia, A., und L. Goreczky, **Die Ultrazentrifugierung hämolytischer Seren. (Agglutinine, Sensibilatoren, Alexin.)** (C. R. Soc. Biol. **126**, 900, 1937.)

Das Hammelhämolysin des Kaninchenserums reichert sich bei der Ultrazentrifugierung am Boden des Röhrchens an, nicht aber das Hammelblutkörperchenagglutinin. Der Alexintiter der bodennahen Flüssigkeitsschicht schließlich ist geringer als der der oberen Schichten; wahrscheinlich liegt mechanische Inaktivierung des Alexins vor. P. M.

Gratia, A., und P. Manil, **Ultrazentrifugierung und Kristallisation eines Gemischs aus Tabakmosaikkrankheitsvirus und Bakteriophagen.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 903, 1937.)

Ein dem Mosaikkrankheitsvirus beigemischter Coli-Bakteriophage findet sich nach Ultrazentrifugierung und Kristallisation durch Ammonsulfat zum größten Teil in den Viruskristallen wieder. Es ist deshalb möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß auch das Virus selbst nicht mit den Eiweißkristallen identisch, sondern nur an diese adsorbiert ist. P. M.

Gratia, A., und L. Goreczky, **Ultrazentrifugierung einiger bakteriziden Bestandteile des normalen Kaninchenserums.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 1252, 1937.)

Bei der Ultrazentrifugierung von normalem Kaninchenserum nehmen das α-Lysin, das β-Lysin und das Lysozym im oberen Teil des Röhrchens stark ab. Im untersten Teil des Röhrchens ist das α-Lysin in hohem, das β-Lysin in geringerem Grade inaktiviert, während das Lysozym voll aktiv bleibt. Diese Tatsachen sind durch eine Kombination von Sedimentierung und, im Falle der beiden Lysine, mechanische Zerstörung zu erklären. P. M.

Gratia, A., und H. Plotz, **Über die Ultrazentrifugierung des in vitro gezüchteten Vakzinevirus.** (C. R. Soc. Biol. **127**, 123, 1938.)

Das Vakzinevirus sedimentiert schon bei niedrigen Ultrazentrifugiergeschwindigkeiten vollständig und wird durch höhere Geschwindigkeiten zerstört. P. M.

Molès, E., **Die Adsorptionskorrektur bei der Methode der Grenzdichten.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 1391, 1937.)

Die zunehmende Genauigkeit der Bestimmung der Dichte eines Gases läßt dessen Adsorption an die Wand des Behälters als merkliche Fehlerquelle in Frage kommen. Bei Berücksichtigung der mit der Glassorte wechselnden Adsorption und Einführung einer entsprechenden Korrektur werden die mit Behältern aus verschiedenen Glassorten gemessenen Werte identisch. P. M.

Tchakhotine, S., **Der ultraviolette Mikrostrahlstich, ein neues Mittel zum Studium kolloider Vorgänge in der lebenden Zelle.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 133, 1938.)

Beschreibung einer Kombination des Ultramikroskops mit der Vorrichtung zur Ausführung des Ultraviolettmikrostrahlstichs. P. M.

Mazille, M., **Über eine irreversible trockene Elektrodialyse des Blutserums.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 379, 1938.)

Die gewöhnliche Elektrodialyse des Serums ist niemals vollständig, weil ein Teil der Dialyseprodukte durch Diffusion ins Serum zurückkehrt. Verf. fixiert die Anionen durch Verwendung einer Bleianode, die Kationen durch Gebrauch einer Quecksilberschicht als Kathode; jede der beiden Elektroden ist vom Serum nur durch eine Kollodium- oder Pergamentmembran getrennt. Mit dieser Vorrichtung elektrodialysiert, wird das Serum völlig elektrolytfrei, und die Eiweißkörper fallen praktisch vollständig aus, ohne dabei, vorausgesetzt, daß die verwandte Stromstärke nicht zu groß ist, denaturiert zu werden. P. M.

Boutaric, A., **Die Anwendung der dilatometrischen Methode zum Studium kolloider Gele.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 675, 1938.)

Die dilatometrische Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf das Volumen gewisser industrieller faserig-harziger Substanzen (Durcor, Diamond, Dilecto, Celorone) fördert folgende Ergebnisse: Nach anfänglicher Ausdehnung wird ein Maximum erreicht, dem eine deutliche Kontraktion folgt. Die Volumkurven bei Ewärmung und nachfolgender Abkühlung sind nicht identisch; wenn die Probe ihre Ausgangstemperatur wieder erreicht hat, ist ihr Volumen kleiner als zuvor. Abermalige Erwärmung und Abkühlung ergeben abermals neue Kurven. Der durch die Erwärmung hervorgerufene Vorgang ist also nicht reversibel und bedingt eine dauerhafte Veränderung der harzigen Masse. Stellt man die gleichen Versuche jedoch mit bei 100° getrockneten Proben an, so überdecken die bei mehrmaliger Temperaturveränderung gewonnenen Dilatometerkurven einander und werden linear. Die zuvor beobachteten Dilatationsanomalien sind also durch den Wassergehalt der Harzproben bedingt. P. M.

Zenghelis, C., und C. Stathis, **Katalytische Hydrierungen durch kolloides Rhodium.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 682, 1938.)

Kolloides Rhodium reduziert viel energischer als andere kolloide Edelmetalle. Es reduziert mit Leichtigkeit einerseits Karbonylgruppen bei gewöhnlicher Temperatur, gewöhnlichem Druck und neutraler Reaktion und anderseits Anilin zu Ammoniak und Zyklohexan. P. M.

Kisser, J., und Y. Kondo, **Der mikrochemische Nachweis zwei- und dreiwertiger Phenole mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.** (Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 259, 1936.)

Nachweis von Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, Phlorogluzin und Pyrogallol bis herunter zu 0,2—0,02 γ durch das Tüpfelverfahren mit Ferrichlorid, Titansulfat, Ceriammonnitrat, p-Diazo-Benzolsulfosäure, Echtrotschwarz B und ammoniakalischem $AgNO_3$. —r.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Mc George, W. T., und R. A. Greene, **Oxydation von Schwefel in Arizonaböden und Einfluß auf die Bodeneigenschaften.** (Univ. Arizona Agr. exp. Stat. Techn. Bull. **59**, 1935.)

Beträchtliche Mengen des zugebrachten S gehen in H_2SO_4 über, mobilisieren dadurch Ca und P und verbessern alkalische Böden. [Wahrscheinlich steht diese Oxydation stark unter Lichteinfluß. Ref.] R. E. Lg.

Jander, W., und J. Wuhrer, **Hydrothermale Reaktionen. I. Die Bildung von Magnesiumhydrosilikaten.** (Z. anorg. allg. Chem. **235**, 273, 1938.)

Die Versuche wurden unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers durchgeführt. Es konnte also nicht die von C. J. van Nieuwenburg (1930) gefundene große Flüchtigkeit der SiO_2 in Rechnung gesetz werden.

Zwei Wege der hydrothermalen Reaktion sind möglich: I. Die Vorgänge können über die flüssige Phase verlaufen, indem sämtliche Reaktionspartner entweder als Ionen oder als Kolloide — und sei es auch nur in Spuren — in Lösung gehen, und dort in Reaktion kommen. Oder es kann II. die Umsetzung an der Grenzfläche Fest—Lösung vonstatten gehen, wobei die festen Stoffe entweder als Kristalle oder als Gele vorliegen können. Bei letzteren handelt es sich wohl um Reaktionen zwischen den vom Gel adsorbierten Ionen oder Molekülen und dem Gel selbst.

Bildung von Talk oder Serpentin nach I. aus echten oder kolloiden Lösungen ist durchaus denkbar und in der Natur auch da möglich, wo Mg-Ionen mit SiO-Lösungen zusammentreffen. Viele andere Umsetzungen, also die restlichen Reaktionen der Ortho- und Metasilikate, sowie die Umwandlungen der Hydro-

silikate, sowie die Umwandlungen der Hydrosilikate untereinander, sind nur nach II. erklärbar.

Auch die verschiedenen Arten der Umwandlung von Serpentin in Talk und umgekehrt müssen an der Phasengrenze fest—flüssig erfolgen. Bei solchen Atomumlagerungen treten natürlich Zwischenstufen mit höherer Fehlordnung auf. Dabei braucht es aber durchaus nicht immer der amorphe Zustand zu sein. R. E. Lg.

Krause, A., und E. Tundak, **Die Kaltbearbeitung von Eisen(III)-hydroxyden und Eisen(III)-oxyden.** (Z. anorg. allg. Chem. **235**, 295, 1938.)

Die als gelbe Eisenockerfarben verwendeten gelben Eisen(III)-hydroxyde zeigen bei mechanischer Beanspruchung zuweilen unliebsame Mißfärbungen. Besonders empfindlich beim Zerpulvern ist das „plastische und fette" γ-FeOOH. Es kann dabei fast schwarz werden. Durch Zerreiben von Goethit entstehen kompakt-disperse α-Oxyde. Eine alleinige Deutung durch lokale Temperaturerhöhung genügt nicht.

Die Annahme von Tammann (1937), daß die Kaltbearbeitung zu Änderungen in den Atomen selbst führt, ist nicht notwendig. Das Zerreiben bewirkt Zertrümmerung der Primärteilchen durch Bildung von Rissen. Dadurch kommt es zur Verformung der äußeren Elektronenschalen. Es sind dieses Veränderungen, die sich einer röntgenographischen Beobachtung entziehen können. R. E. Lg.

Wattenberg, H., **Zur Chemie des Meerwassers. Über die in Spuren vorkommenden Elemente.** (Z. anorg. allg. Chem. **236**, 339, 1938.)

Der Gehalt an Au ist 0,004 γ/L. Der Gehalt an H-Ionen ist noch geringer. Und doch ist ihre biologische Wirksamkeit sinnfällig. An der Oberfläche und in größeren Tiefen herrscht p_H 8,1. In einer mittleren Schicht (etwa 400 m) geht es bis zu p_H 7,6 herunter, weil das absterbende Plankton den CO_2-Gehalt bis auf das vierfache der Oberfläche bringt.

$CaCO_3$ ist (im Gegensatz zu $SrCO_3$) meist übersättigt vorhanden. „Möglicherweise ist die Vorliebe der Meeresorganismen für die Ausbildung der mannigfaltigen Kalkschalen, Skelette und Gehäuse eine Anpassung an das $CaCO_3$-übersättigte Meerwasser."

Die 2 γ echt gelöstes Fe sind nur durch den Gehalt an 1400 γ F möglich. 10 bis 100mal so viel ist in kolloider Form oder gebunden an organische Stoffe vorhanden. Bei der Plankton-Zunahme im Frühjahr und Sommer sinkt der Gehalt des Wassers an gelöstem Fe auf die Hälfte des Winters.

In der amerikanischen „grünen" Auster kommen 200 mg/kg Cu vor. Das sind 3 g/kg Trockengewicht. Die Larven brauchen zur Ausbildung des Schalentiers eine bestimmte Cu-Menge. Austern haben auch 4 Proz. Zn in der Asche.

Au hat eine ähnliche Schichtung im Meerwasser wie das Plankton. Von Uran sind 2,0 bis 2,2 γ/L. vorhanden. Der zu erwartende Ra-Gehalt ist mit 10^{-7} γ/L. viel zu gering. Wahrscheinlich wird dem Meerwasser das schwerlösliche $RaCO_3$ zugleich mit dem $CaCO_3$ durch Organismen entzogen. Das Fehlen des Th ist wohl durch Mitfällung mit dem Fe zu deuten.

J, von dem 50 γ/L. im Meerwasser enthalten sind, reichert sich in Laminaria-Arten auf das 100000fache an.

Si schwankt zwischen 10 und 1260 γ/L. wegen der Verteilung der Kieselalgen. Bei ihrem Absterben und Absinken löst sich die SiO_2 überraschend schnell wieder auf. Der hohe Dispersitätsgrad und die leichte Alkalität im Meerwasser ermöglichen das. [Wichtig für Betrachtungen über die Silikose-Frage. Ref.] Unentschieden ist noch, wieviel in echt gelöster und in kolloider Form auftritt. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Franks, W. R., **Kieselsäure-Nebel.** (Canad. med. Ass. J. **31**, 245, 1924.)

In dieser Arbeit wird über die toxische Wirkung von Quarzstaub und ähnlichen Staubarten berichtet. Der Verfasser sucht den Grund für die toxische Wirkung des Quarzstaubes. Er geht in seiner letzten Folgerung in dieser Frage einen anderen Weg als die seitherigen Bearbeiter dieser Frage.

Zunächst widmet er sich einer anderen Frage, welche Teilchen von dem Lungengewebe aufgenommen werden. Er kommt zu dem Schluß, daß nur Teilchen von einer bestimmten Größenordnung niedergeschlagen werden. Es sind sicher nicht die kleinsten Teilchen, die in der Lunge niedergeschlagen werden, da diese von dem austretenden Wasserdampf und der Wärmestrahlung daran gehindert werden. Es können auch nicht die größten Teilchen sein, da sie sich schon im oberen Respirationstrakt zusammenballen und niedergeschlagen werden, und dann vom Flimmerepithel nach außen transportiert werden. Es kommen also nur Teilchen von einem mittleren Größenbereich in Frage, etwa von der Größenordnung $^1/_4$ bis 10 μ, d. h. von der Größe der gewöhnlichen Bakterien.

Außerdem muß die Gestalt der Teilchen so beschaffen sein, daß, wenn sie einmal niedergeschlagen sind, auch leicht phagozytiert werden können. Die Gestalt der Teilchen hängt im hohen Maße von der einwirkenden Gewalt ab, durch die die Teilchen entstehen.

Ist der Quarzstaub einmal von den Körperzellen aufgenommen, so beginnt er seine toxische Wirkung zu entfalten. In Anbetracht der schlechten Löslichkeit kann der maßgebende Faktor nur in zwei Dingen zu suchen sein: 1. in der Gestalt, 2. in der Oberflächenwirkung. Der letztere von den beiden genannten Punkten ist zweifelsohne der wahrscheinlichere. Die toxische Wirkung des Quarzstaubes soll in seiner Oberflächenwirkung bestehen. Diese Auffassung erscheint sehr verlockend, um so mehr, als der Autor gleichzeitig eine einfache Methode zur Bestimmung der Oberfläche der Staubteilchen für die in Frage kommende staubhaltige Luft angibt: Im Dunkelfeld wird das von den Staubteilchen reflektierte Licht mit Hilfe einer photoelektrischen Zelle gemessen. Legel.

Seelich, F., und M. Coppo, **Über die Viskositätsänderungen präzipitierender Antigen-Antiserumgemische und deren Ursachen.** (Z. Immunitätsforschg. **85**, 433, 1935.)

Bestätigung der Angaben von Lecomte du Nouy, daß diese Viskositätsänderungen eine Folge der spezifischen Reaktion zwischen Antigen und Antikörper sind.

Als gemeinsame Ursache der Viskositätsverminderung wird die (im Verhältnis zu den Reaktionskomponenten) geringe Wasseraffinität des Reaktionsprodukts angenommen; als gemeinsame Ursache der Viskositätsvermehrung die sekundär auftretende Aggregation.

Die letztere läßt sich durch die Messung der Viskositätsänderung leichter verfolgen als durch die üblichen Flockungsreaktionen. R. E. Lg.

Udluft, H., **Entstehung der Silikose vom Standpunkt des Mineralogen.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**, Nr. 3, 1935.)

Der Verf. gibt vom Standpunkt des Mineralogen auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse des Quarzes und der Silikate eine Erklärung für die Entstehung der Silikose. Das wichtigste schädlich wirkende Mineral für die Entstehung einer Silikose ist der Quarz neben einigen anderen Mineralien, die als gefährdend bekannt sind, z. B. Asbest und der glimmerreiche Serecit. Die den Witterungseinflüssen gegenüber stabilen Mineralien werden auch in den Luftwegen stabil sein und hier wahrscheinlich mehr mechanisch schädigend wirken. Die nicht stabilen Mineralien werden durch Lösung beseitigt werden oder chemisch schädigend wirken können.

Die auffallend stärkere Schädlichkeit der freien mineralischen Kieselsäure und sauren Mineralien gegenüber den basischen erklärt der Autor dahingehend, daß zwischen den Alkalien des Blutes bzw. des Körpers und den in Lösung gehenden Anteilen der eingeatmeten Staubteilchen ein Gleichgewicht entsteht, das bei der freien Säure und den sauren Mineralien zu einem Alkaliverlust führt, während es beim Eindringen von basischen Mineralien zu einer solchen Schädigung nicht kommt. Ein näheres Eingehen auf die Löslichkeitsverhältnisse der Mineralien zeigt, daß Lösungen, Zersetzungen und Neubildung (vor allem die Bildung von Hydro-Silikaten) in den Atmungsorganen eintreten kann. Legel.

Gossner, B., **Untersuchung über die Frage nach den bei der Entstehung der Silikose wirksamen mineralischen Stoffen.** (Reichsarbeitsblatt **3**, III, 254, 1936, und Sprechsaal Keramik, Glas, Email **69**, Nr. 42, 1936).

Bericht über die verschiedene chemische Zusammensetzung der kieselsäurehaltigen Mineralien im Basalt- und Sandsteinbruch. Im Basaltsteinbruch ist die Kieselsäure an Stoffe von einer hinreichenden Basizität gebunden, die der Bildung von Staublungen entgegenwirken. Es läßt sich zeigen, daß die Base nicht nur die an sie gebundene Kieselsäure in ihrer Wirkung hemmt, sondern auch die schädigende Wirkung von freier Kieselsäure und Quarz auf die Lunge verhindert, falls der basische Stoff in genügender Menge vorhanden ist. Im Basaltsteinbruch tritt die Kieselsäure meist an Kalziumoxyd gebunden auf. Die Tatsache, daß die Staublunge im Basaltsteinbruch nicht gefunden wird, ist offenbar mit der hemmenden Wirkung der Base zu erklären.

Im Granitsteinbruch ist das basenbildende Oxyd das Kali; seine Menge reicht hier nicht bloß aus zur Unschädlichmachung der daran gebundenen Kieselsäure, sondern vermag darüber hinaus noch eine gewisse Menge freier Kieselsäure in ihrer Wirkung zu hemmen. Staublungenerkrankung bei Arbeitern im Granitsteinbruch ist eine Seltenheit. Die Hemmung von freier Kieselsäure (Quarz) durch einen basischen Gesteinsbestandteil ist offenbar keine mechanische Wirkung, sondern eine chemische Umsetzung der Kieselsäure mit den Stoffen der Lunge. Für die Mineralogen ist die Kieselsäure ein beweglicher Stoff. Daraus ergibt sich die Vorstellung, daß bei der Entstehung der Silikose im wesentlichen solche chemische Umsetzungen statthaben.

Dagegen im Sandsteinbruch, wo größere Mengen basischer Stoffe im Vergleich mit der großen Menge von überschüssiger Kieselsäure fehlen, sind die Bedingungen für die Staublungenbildung in dem Überschuß von Kieselsäure gegenüber basischen Stoffen zu suchen, die diese Bildung hemmen. Entsprechend wird die Staublunge bei Arbeitern im Sandsteinbruch häufiger gefunden.

Die Bedingung für die Entstehung der Silikose ist demnach bei silikatischen Gesteinen erst bei Anwesenheit von freier Kieselsäure gegeben.

Bei der Tonerde, dem Kaolin und den Stoffen, wie sie in der Porzellanindustrie Verwendung finden, scheint der Gehalt an basischen Stoffen nicht ausreichend zu sein, um die Entstehung einer Staublunge zu verhindern, wie aus dem häufigeren Vorkommen der Staublunge bei Arbeitern in der Porzellanindustrie zu ersehen ist. Legel.

Marklund, G., **Vergleichende Permeabilitätsstudien an pflanzlichen Protoplasten.** (Acta bot. fenn. **18**, 1, 1936.)

Es wird mit Hilfe der grenzplasmolytischen Methode das Eindringen einer Reihe von organischen Anelektrolyten in die Zellen verschiedener Pflanzen (aus den Klassen der Kiesel-, Braun- und Grünalgen, der Moose und Blütenpflanzen) studiert. Vergleichsweise wird auch KNO_3 einbezogen. Die Ergebnisse beziehen sich also auf plasmolysierte Protoplasten und sind deshalb allen Einwänden ausgesetzt, die man gegen diesen schweren Eingriff in den Zustand der Zellen vorbringen kann. Aus den zu verschiedenen Zeiten bestimmten Konzentrationen, die gerade noch Grenzplasmolyse hervorrufen, wird der „temporäre plasmolytische Koeffizient" $\omega = \frac{C}{C_1}$ berechnet (C = plasm. Grenzkonzentration für Rohrzucker zu Beginn des Versuches, C_1 diejenige des zu prüfenden Stoffes in einem bestimmten Augenblick). Dieser Koeffizient sinkt mit fortschreitender Versuchsdauer um so stärker, je rascher ein Stoff eindringt. Unter der berechtigten Annahme, daß die Permeabilität der Anelektrolyte in pflanzliche Zellen dem Fick'schen Diffusionsgesetz gehorcht, können Permeabilitätskonstanten nach einer relativ einfachen Formel berechnet werden. Mit ihrer Hilfe ist ein quantitativer Vergleich der auf die Einheit der Protoplastenoberfläche (angenähert), der Zeit und der Konzentrationsdifferenz bezogenen Permeabilität möglich. Die Permeabilitätskonstanten werden für jedes Objekt zu „spezifischen Permeabilitätsreihen" geordnet, deren Vergleich eine weitgehende Übereinstimmung der verschiedenen Plasmen im Hinblick auf das Eindringen der geprüften Stoffe ergibt. Freilich treten auch nicht unwesentliche Abweichungen auf, und zwar sogar bei ein und demselben Objekt, z. B. während der verschiedenen Altersstadien. Als allgemein gültig konnte festgestellt werden, daß OH-Gruppen im Molekül das Permeieren verzögern und daß Verbindungen, die Aminogruppen enthalten, in alle geprüften Pflanzenzellen besonders leicht eindringen. Auf Grund der letzten Tatsache wird von einem „amidophilen" Permeabilitätstypus gesprochen, ohne daß allerdings zunächst ersichtlich ist, was mit einem solchen Begriff angefangen werden soll. Unter Bezug auf die bestehenden Permeabilitätstheorien wird zusammenfassend festgestellt, daß die Ergebnisse der vorliegenden Versuche am ehesten zu erklären sind, wenn man das Eindringen der Stoffe in Beziehung zu ihrer relativen Lipoidlöslichkeit bringt. Obwohl mit abnehmender Lipoidlöslichkeit auch die Molekülgröße zunimmt und somit im allgemeinen auch unschwer zugunsten einer Ultrafilterwirkung

interpretiert werden kann, soll dieses Erklärungsprinzip erst anerkannt werden, „wenn wirklich dargelegt worden ist, daß diese oder jene Verbindung schneller permeiert, als es durch ihre Löslichkeitseigenschaften erklärt werden kann". Dieser Fall liegt offenbar beim rascheren Eindringen des Harnstoffs gegenüber dem Thioharnstoff vor. Bei Stoffen mit sehr kleinem Molekularvolumen macht sich zudem eine Permeabilität gemäß dem Ultrafilterprinzip ganz allgemein geltend. Im großen und ganzen stehen die Versuchsergebnisse also in gutem Einklang mit der Lipoidfiltertheorie von Collander, die bekanntlich eine Synthese der Overton'schen Theorie mit dem Ultrafilterprinzip darstellt, wobei allerdings das Schwergewicht entschieden auf die Lipoidlöslichkeit gelegt wird.

Es ist zu bemerken, daß die Schlußfolgerungen in Richtung einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit nur gelten, wenn man die Gesamtheit der geprüften Stoffe gleichmäßig bewertet. Unter ihnen befinden sich jedoch eine ganze Reihe, gerade auch bei dem Extrem der großmoleküligen leicht lipoidlöslichen, die im normalen Geschehen des pflanzlichen Stoffwechsels kaum vorkommen dürften, so daß sich für physiologische Vorgänge u. U. auch eine andere Betrachtungsweise als fruchtbarer erweisen kann.

K. Paech (Karlsruhe).

Collander, R., und A. Holmström, **Die Aufnahme von Sulfosäurefarbstoffen seitens pflanzlicher Zellen — ein Beispiel der adenoiden Tätigkeit der Protoplasten.** (Act. Soc. Faun. Flor. Fenn. **60**, 129, 1937.)

Bei der Stoffaufnahme und Abgabe lebender Zellen übt das Protoplasma im allgemeinen nicht nur eine gewisse Bremswirkung gegenüber freiwillig unter dem Einfluß eines Konzentrationsgefälles ablaufenden Diffusionsvorgängen aus, sondern es kann auch aktiv unter Energieübertragung Stoffe dem Konzentrationsgefälle entgegen befördern. Solche Vorgänge, die zweifellos von ganz fundamentaler Bedeutung für die Funktion lebender Zellen sind, liegen aber außerhalb der bisherigen eigentlichen Permeabilitätsforschung, die sich nur auf Erscheinungen erstreckt, soweit sie den Dick'schen Diffusionsgesetzten gehorchen (siehe vorhergehendes Referat!). Zum Unterschied von der passiven Permeabilität des Plasmas muß noch eine „physiologische Permeabilität" (Höber) oder „adenoide Tätigkeit" (Overton) angenommen werden. Am Ende wird diese aktive Transportleistung des Plasmas sicher auch auf irgend einen physikalisch-chemischen Mechanismus zurückgeführt werden müssen, im Augenblick soll jedoch erst das Vorhandensein beschreibend klargelegt bzw. bewiesen werden. Die meisten pflanzlichen Zellen sind für Sulfosäurefarbstoffe so gut wie undurchlässig, nur bestimmte, eng umschriebene Gewebsteile nehmen diese Farbstoffe in sichtbarer Menge auf. Wenn es sich dabei nur um eine ungewöhnlich hohe passive Permeabilität der betreffenden Protoplasten handelte, dürften die Vorgänge durch Entzug der freien Energie, die nach Ansicht der Verfasser aus der aeroben Atmung herrühren muß, keinerlei Beeinflussung erfahren. Tatsächlich zeigt sich jedoch, daß bei Sauerstoffentzug die Aufnahme von Sulfosäuren in die genannten Gewebsteile nur noch in ganz verschwindendem Maße stattfindet. Damit scheint eine aktive Anteilnahme des Plasmas bei der Stoffaufnahme nachgewiesen zu sein. Es muß allerdings noch berücksichtigt werden, daß nach Versuchen des Ref. (Planta, Arch. wiss. Bot. **24**, 529, 1935) der Sauerstoffentzug bei höheren Pflanzen auch die Permeation von Harnstoff stark herabsetzt, obwohl für die Aufnahme dieses Stoffes bislang nur ein einfacher Diffusionsvorgang zur Erklärung als ausreichend befunden worden ist.

K. Paech (Karlsruhe).

Vlès, F., **Im Institut für Biologische Physik** (der Universität Straßburg) **von 1929 bis 1936 ausgeführte Messungen der isoelektrischen Punkte pathologischer Seren. II. Beispiel der Bewegungen der isoelektrischen Punkte des Serums während einer langen Dauer: physikochemisches Studium eines 4 Jahre lang verfolgten Falles von Sarkom.** (Arch. Physique biol. **13**, 205, 1936.)

Deutliche Beziehung zwischen der klinischen Entwicklung eines Spindelzellensarkoms am Nacken und den Bewegungen der isoelektrischen Punkte des Serums. Jeder Schub des Leidens war von einem Anstieg des pi_α ins Alkalische begleitet, die Remissionen hingegen wurden stets von Schwankungen dieses Punktes eingeleitet, der sich dann in einer viel saureren Gegend festlegte. Während der Perioden relativen Stillstands rückten die Punkte β und γ (Nomenklatur von Vlès; vgl. frühere Referate!) von α ab; die Wiederannäherung von β an α kündigte stets das Bevorstehen eines neuen Schubs an.

P. M.

Tremblay, J.-L., **Untersuchungen über die Eigenschaften der Silberelektroden und ihre Anwendung zur Bestimmung der Cl$^-$-Ionen in biologischen Systemen.** (Arch. Physique biol. **13**, 265, 1936.)

Eingehende theoretische Erörterungen und technische Beschreibungen. Zu kurzem Referat ungeeignete, monographische Arbeit. P. M.

Leontiew, J., und K. Markow, **Razemisierungskurven der aus den Muskeln gewisser Wirbelloser isolierten Eiweißkörper.** (Arch. Physique biol. **13**, 337, 1936.)

Aus den Muskeln des Krebses Potamobius fluviatilis, der Holothurie Cucumaria frondosa und der Molluske Pecten islandicus kann man mittels dünner Natronlauge Eiweißkörper extrahieren, deren physikalische und chemische Eigenschaften fast völlig identisch sind. Die Razemisierungskurven (Bewegung des Drehungsindex unter der Einwirkung von Alkali als Funktion der Zeit dieser Einwirkung) dieser Eiweißkörper sind ebenfalls untereinander und der entsprechenden Kurve des aus dem Froschmuskel extrahierten Eiweißkörpers gleich. P. M.

Florence, G., und D. Vincent, **Beitrag zum physikochemischen Studium der Eiweißkörper des Harns.** (Arch. Physique biol. **13**, 354, 1936.)

Die isoelektrischen Punkte der Eiweißkörper eiweißführender Harne, bestimmt mittels Kataphorese nach Vlès, zeigen keinerlei Beziehung zu Art oder Stärke der Albuminurie und sind völlig unabhängig von den isoelektrischen Punkten des Serums: die eiweißausscheidende Niere ist nicht etwa einem schadhaft gewordenen Filter vergleichbar. P. M.

Ullrich, H., **Einige Beobachtungen über Doppelbrechung am lebenden Protoplasma, an einigen Zellorganellen sowie der Zellwand.** (Planta **26**, 311, 1937.)

Neue Befunde an Plastiden und der plasmatischen Grenzschicht wie der Spermatozoiden von Cystosira, ferner am Protoplasma von Allium-Epidermen bei Abkühlen unter 0° oder bei Plasmolyse vor allem

mit Lösungen von $KNO_3+Ca(NO_3)_2$, sowie Untersuchungen an Endospermwänden von Phytelephas. —r.

Wergin, W., **Über den Aufbau pflanzlicher Zellwände.** (Planta **26**, 751, 1937.)

Sakostschikoff's Faserquellung mit ~94 Proz. H_2SO_4 gibt einen reproduzierbaren Nachweis nach Platzen der Kutikula ringförmig sich zusammenschiebender Querstrukturen, die aber entgegen Lüdtke (s. Kolloid-Z. **80**, 109, 1937) nicht als „Querelemente" der Faser gedeutet werden dürfen (vorzügliche Mikroaufnahmen!). —r.

Ramshorn, K., **Wachstums- und elektrische Potentialdifferenzen bei Avena-Koleoptilen.** (Planta **27**, 219, 1937.)

Die Spitzenregion sehr junger, bei rotem Licht gewachsener Koleoptilen ist gegen die übrigen Zonen positiv und zeigt maximalen Zuwachs; bei älteren Organen verschiebt sich die Zone beider Merkmale nach der Mitte oder beim Wachsen im Dunkeln nach dem Grunde. —r.

Hartelius, V., **Untersuchungen über die Methode, das Wachstum der Hefe durch Änderungen des p_H in der Nährlösung zu messen.** (Planta **27**, 286, 1937.)

Diese bei Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$ als N-Quelle einleuchtend scheinende Methode zum Vergleich der Wuchsstoffwirkung gibt nur mit hohen Wuchsstoff- und niedrigen Bierwürzekonzentrationen (bis 2 Proz.) befriedigende Resultate. —r.

Pfeiffer, H., **Experimentelle Untersuchungen über die Nicht-Newton'sche Natur des Protoplasmas.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. S. 701, 1937.)

Mit einer besonderen Ansaugapparatur ist bei abgewandelten Ansaugkräften zu zeigen, wie die Bewegungsgeschwindigkeit mancher protoplasmatischer Tropfen mit wachsender Kraft ähnlich den Kurven anomalen Fließens von strukturviskosen Kolloidlösungen verläuft. Bei geeigneten Protoplasten, bei denen sich innerhalb eines genügend dicken Zytoplasmamantels Teilchen in Brown'scher Bewegung befinden, ist ferner durch Kombination mit Pekarek's Methode absoluter Viskositätsmessungen (s. Kolloid-Z. **59**, 99, 1932) aus der mittleren Zahl der doppelseitigen Erstpassagezeiten der Teilchen eine stärkere Viskositätsabnahme gefunden, als dem Anwachsen der Ansaugkräfte entsprechen würde. Schließlich ist an strömendem Protoplasma aus angeschnittenen Chara-Zellen und Ovarialeiern des Frosches ein Doppelbrechungseffekt erhalten worden (der nach den fortgesetzten Versuchen, über die in Verh. dtsch. zool. Ges. **1927**, 106, berichtet worden ist, zufolge des negativen Charakters und des experimentellen Verhaltens vermutlich lipo- oder myelotroper Natur ist). —r.

Wada, B., **Mikrurgische Untersuchungen lebender Zellen in der Teilung V.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol., S. 785, 1937.)

Sehr geringe NH_3-Mengen bringen die Chromosomen in der Mitose und dann das Zytoplasma zum Quellen, nicht aber Chromonemata, Spindel und Phragmoplast; auch bei höherer Konzentration wird die Bildung der Tochterkerne trotz Bildung leicht gequollener Chromatinfäden vollendet. Durch übermäßige Konzentration entstehen Entmischung und Absterben unter Koagulation, und es verschwinden die bei der Quellung in den Vakuolen aufgetretenen tropfigen Fällungen. Die hierbei degenerativ veränderte Teilungsfigur kann durch NH_3 noch weiter gequollen werden (Beobachtungen auch nach Azetokarminfärbung). —r.

Kamiya, N., **Das Verhalten der mitotischen Figur unter der Wirkung des Gleichstromes.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol., S. 1036, 1937.)

Statt elektrophoretischer Chromosomenbewegung und kathodischer Rückbewegung bei Stromöffnung (nur unter Annahme sehr hoher Elastizität zu verstehen!) beobachtet Verf. bei geeigneter Intensität eine (reversible) Bewegung des ganzen Spindelapparats — ohne relative Bewegung einzelner Chromosomen gegeneinander —, die er auf wechselnde Polarisation des Zytoplasmas bei Stromöffnung und -schluß zurückführt. Bei zu hohen oder zu lange wirkenden Strömen unterbleibt infolge geloider Veränderung des Zytoplasmas die Rückbewegung des Spindelapparats. —r.

Stollenwerk, W., **Das Donnan'sche Membrangleichgewicht bei der Nährstoffaufnahme der Pflanzen.** (Z. anorg. allg. Chem. **231**, 192, 1937.)

Bestätigung der Angabe von Lemmermann und Wissmann, daß kolloide SiO_2 (ohne selbst aufgenommen zu werden) die Aufnahme der H_3PO_4 durch die Pflanze steigert. Das trifft besonders zu für Sandböden, viel weniger für Lehmböden. Moorboden enthält durch seinen Humussäuregehalt an sich schon reichlich kolloide SiO_2. Das positiv geladene $Fe(OH)_3$ hemmt die H_3PO_4-Aufnahme. Die Wirkung des SiO_2-Sols wird nach Donnan gedeutet.

Gelatine und Agar wirken in geringer Menge fördernd. In größeren tritt Stauung ein, weil sie Nährstoffe festhalten. R. E. Lg.

Zörkendorfer, W., **Balneotherapie der Nierensteine.** (Dtsch. med. Wschr. **1937**, 639.)

Da Übersättigungen von Harnsäure oder Kalziumoxalat zur Entstehung von Nierensteinen Voraussetzung sind, kann die durch die Trinkkur bedingte Diurese allein schon eine Verminderung der Steinbildung veranlassen.

Eine geringe Alkalität des Wassers ist günstig. Ist sie zu hoch, so kann es zum Ansatz von Phosphatschalen an bestehende Harnsäuresteine kommen.

Die Ausfällung von Kalziumoxalat ist hauptsächlich durch die Oxalsäurebildung bestimmt, nicht durch den Kalkgehalt des Wassers.

Bei der Beeinflussung der begleitenden entzündlichen Erscheinungen ist zu beachten, daß alkalische Quellen eine Erhöhung der Schleimhautquellung bis zu einer Erhöhung der Schleimlöslichkeit bringen können. Bei erdigen Quellen kommt es zu einer adstringierenden entzündungswidrigen und gewebedichtenden Wirkung. Die Verminderung der entzündlichen Schwellung der Schleimhaut kann zu einer wesentlichen Erweiterung des Lumens führen und hierdurch den Spontanabgang der Steine begünstigen. R. E. Lg.

d'Ans, J., **Diffusionsversuche und Anwendung der Diffusionsgesetze auf die Aufnahme der Nährstoffe durch die Pflanzen.** (Angew. Chem. **50**, 175, 1937.)

Die Modellversuche können deshalb keine erschöpfende Auskunft geben, weil hier ein Wesentliches fehlt. In der Pflanze verschwinden Ionen durch Synthesen. Indem NH_3^- oder NH_4^+ in Eiweißkörpern aufgehen, nimmt die Diffusionsfähigkeit ab oder verschwindet ganz. Derartiges Verschwinden von NH_3^- und NH_4^+ veranlaßt deren Nachdiffun-

dieren. Im gleichen Sinne wirkt der Verlust der Diffusionsfähigkeit bei der Überführung gelöster Ca-Salze in das Oxalat. R. E. Lg.

v. Darányi, J., **Biologischer Zusammenhang zwischen Virus, Bakteriophag, Gen und Krebserreger.** (Dtsch. med. Wschr. **1937**, 1266.)

Kleinste Lebenseinheit soll nicht die Zelle sein, sondern ein größeres Eiweißmolekül mit einem Gehalt an Lipoiden und anderen Stoffen, zusammen in der Größe von 8 bis 15 mμ. Daraus soll das im Titel genannte bestehen. Aus einem durch Reize entarteten Gen kann ein Krebserreger werden. So wird die Reiztheorie der Erregertheorie des Karzinoms näher gebracht. R. E. Lg.

Lasseur, Ph., und C. Marion, **Wirkung von oberflächenaktiven Stoffen auf die Kulturen von B. aurantiacus tingitanus Remlinger und Bailly und von B. caryocyaneus Beijerinck—Dupaix.** (Trav. Lab. Microbiol. Nancy **10**, 30, 1937.)

Glykocholat und Taurocholat in den Gallerten oder Nährflüssigkeiten vermindern Wachstum und Pigmentproduktion dieser Bakterien, was mit der Oberflächenaktivität der Cholate in Zusammenhang gebracht wird. R. E. Lg.

Krogh, A., und H. H. Ussing, **Bemerkung zur Durchlässigkeit von Forelleneiern für D_2O und H_2O.** (J. exp. Biology **14**, 35, 1937.)

Die geringe Durchlässigkeit der ganz frischen Forelleneier verschwindet nach 6 Stunden. Beim Beginn der Augenbildung tritt sie wieder ein. Die Durchlässigkeit für O_2 ändert sich dagegen bei der Entwicklung nicht. R. E. Lg.

Pietschmann, Käthe, **Über Bestrahlung von Chlorella vulgaris mit Röntgenstrahlen.** (Arch. Mikrobiol. **8**, 180, 1937.)

Die Befunde an Einzellkulturen ergeben für Dosen von 10000 r in 5 resp. $9^1/_4$ Min. Abtötung (völlige Teilungs- und Wachstumshemmung), Aufhebung nur der Teilungstätigkeit (Riesenzellbildung) oder abnorme Teilungszahl (Erblichkeit der Abänderungen!). Besprechung der Brauchbarkeit des Objekts trotz geringer Kerngröße für Untersuchungen in großer Zahl und in kurzer Zeit bei technisch geringer Belastung. —r.

Drawert, H., **Das Verhalten der einzelnen Zellbestandteile fixierter pflanzlicher Gewebe gegen saure und basische Farbstoffe bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.** (Flora **32**, 91, 1937.)

Bei Alkoholfixierung wird die Zellwand mit basischen Farbstoffen in Puffergemischen verschiedener C_H nur in dem p_H-Bereich zwischen Entladungspunkt der Zellwand und Umschlagspunkt des Farbstoffes gefärbt, mit ähnlich gebotenen sauren Farbstoffen überhaupt nicht. Zytoplasma, Plastiden und Kern nehmen basische Farbstoffe vom Umschlagspunkt bis weit ins alkalische Gebiet auf, und die Kerne färben sich im stark sauren Bereich mit beiderlei Farbstoffen (Deutung: ungleiche Lage des I.E.P. der einzelnen Kernphasen: Gerüstchromatin bei Allium-Wurzelspitzen je nach Alter der Zelle p_H 2,5—3,7, Chromosomen 3,0, Spindel 4,5—5,6, Nukleolus 5,0 bis 5,5; Beweis: die darauf gegründete Säurefuchsin-Toluidinblau-Färbung). Durch Veränderung der Reaktion der Farbstofflösung gelingt der Umschlag von Membran- zu Inhaltsfärbung. Die Beeinflussung durch Chloride des K, Ca und Al soll weniger auf Adsorptionsverdrängung als auf Wirkung der Reaktionsverschiebung und der Ladungsänderung beruhen (Farbstoffaufnahme lebender wie fixierter Zellen eine Elektroadsorption, abhängig vom I.E.P. der den Farbstoff speichernden Bestandteile, indessen auch noch von anderen Faktoren, wie Löslichkeit, chemischer Bindung usw.). —r.

Marceron, L., und H. Cerf de Mauny, **Studium des Hämolysevermögens einiger Saponine und ihrer Wirkung auf die Viskosität des Blutserums in vitro.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 349, 1937.)

Zwischen dem Hämolysevermögen der verschiedenen Saponine und der durch sie bewirkten Verminderung der Serumviskosität besteht kein Parallelismus. P. M.

Abraham, L., **Reaktionen zwischen koagulierenden Säuren und Eiweißkörpern.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 382, 1937.)

Die Messung des p_H während des allmählichen Zusatzes koagulierender Säuren zu Blutplasma oder zu Lösungen von Albumin und Pseudoglobulin ergibt, daß Salzsäure die Eiweißkörper am isoelektrischen Punkt zur Ausflockung bringt, die bei niedrigerem p_H wieder verschwindet. Trichloressigsäure und Salpetersäure wirken so, als ob das Koagulum aus schwerlöslichen Salzen mit Eiweißkation bestehe, d. h. die Koagulation beginnt ungefähr am isoelektrischen Punkt. Der Wirkungsmechanismus der Phosphorwolframsäure endlich ist ein völlig anderer: die Gerinnung beginnt beim Zusatz des ersten Tropfens und ist schon bei einem noch auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punkts gelegenen p_H vollständig. P. M.

Fiessinger, N., F. Zuckerkandl und de Wodzinska, **Die Chlornatriumbindung an die Eiweißbestandteile des Serums, beurteilt mittels Interferenzrefraktometrie, und ihre Beziehungen zum Eiweißquotienten.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 801, 1937.)

Zusatz von NaCl zu normalem Serum bewirkt eine paradoxe Erniedrigung des Brechungsindex, was sich durch Bindung des NaCl an die Eiweißkörper erklären läßt. Bei Störungen des Wasser-Salzhaushalts, besonders bei Erniedrigung des Albuminglobulinquotienten, bleibt diese Bindung aus. P. M.

Schmid, F., und A. Riegert, **Ultrafiltration von Insulinen ungleichen Reinheitsgrads durch Membranen von abgestufter Porosität.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 881, 1937.)

Membranen von 50 mμ Porenweite lassen Insulin frei durchtreten, Membranen von 5 mμ Porenweite halten alles Insulin zurück. Das Verhältnis zwischen hypoglykämischer Aktivität und Stickstoffgehalt wird durch die Filtration nicht verändert; weder der Reinheitsgrad des verwandten Insulins noch die Porenweite der Membran haben darauf den geringsten Einfluß. Es gelingt demnach nicht, Insulin durch Ultrafiltration zu reinigen. P. M.

Fontès, G., **Die teilweise Durchlässigkeit der isolierten Froschhaut für Alkohol.** (Ergänzende Versuche.) (C. R. Soc. Biol. **125**, 900, 1937.)

Das Permeabilitätsgleichgewicht der isolierten Froschhaut für Alkohol ist von den experimentellen Bedingungen weitgehend unabhängig und beträgt maximal 0,93. Jede Verletzung der Haut verschiebt es gegen 1. Verf. schließt daraus, daß die Haut des intakten Tieres für Alkohol nur unvollkommen durchlässig und die Annahme einer Alkohol nicht lösenden

Wasserfraktion im Organismus unnötig ist. (Vgl. zahlreiche frühere Referate über die betr. Polemik zwischen Nicloux und Fontès!) P. M.

Dulière, W.-L., und R. Minne, **Quantitatives Studium der Bindung der Trichloressigsäure an die Eiweißkörper des menschlichen Serums.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 1040, 1937.)

Dulière, W.-L., und R. Minne, **Titrimetrische Bestimmung der Eiweißkörper im menschlichen Serum.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 1042, 1937.)

Die Gesamtmenge der von den Eiweißkörpern des menschlichen Serums gebundenen Trichloressigsäure ist deren Masse proportional. Die Gesamtbindung setzt sich aus Adsorption und chemischer Bindung zusammen. Der chemisch gebundene, durch Alkoholwaschung nicht wieder extrahierbare Anteil beträgt etwa 17 Proz. der gesamten gebundenen Trichloressigsäure, was gut mit den Angaben über den Gehalt der Serumeiweißkörper an freien NH_2-Gruppen übereinstimmt. Die chemische Bindung der Trichloressigsäure an die Serumeiweißkörper kann dazu benutzt werden, deren Menge indirekt titrimetrisch mit einem Fehler von 5 Proz. zu bestimmen. P. M.

Welsch, M., und W. J. Elford, **Bestimmung der Teilchengröße der Actinomyces-Bakteriolysine mittels Ultrafiltration.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 1053, 1937.)

Aus den Ergebnissen der Ultrafiltration durch Membranen abgestufter Porenweite kann man schließen, daß die Actinomyces-Bakteriolysine aus gleichmäßig großen Teilchen bestehen, deren Durchmesser etwa 4 $m\mu$ beträgt, was ungefähr der Größe der Ovalbuminmoleküle entspricht. Die Bakteriolysinteilchen sind demnach kleiner als die aller bisher untersuchten Bakteriophagen. P. M.

Jullien, A., und M. Peillon, **Über den Durchtritt von Kochsalzlösungen durch das Myokard von Helixpomatia.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 671, 1937.)

Jullien, A., und M. Peillon, **Über den Durchtritt des Kaliumchlorids durch das Myokard von Helixpomatia.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 16, 1937.)

Der Herzmuskel der Weinbergschnecke ist für Kochsalz in beiden Richtungen permeabel, von innen nach außen aber in viel stärkerem Maße als von außen nach innen. Für KCl ist der intakte Herzmuskel in beiden Richtungen impermeabel. Ein Durchtritt geringer Mengen von innen nach außen erfolgt nur bei Anwendung von Druck. P. M.

Lison, L., **Über die resorptive Permeabilität des Harnkanälchens der Kröte für einige diffusible saure Farbstoffe, untersucht mittels intraglomerulärer Injektion.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 56, 1937.)

Lison, L., **Das Verhalten der in den Harntubulus der Kröte (Bufo vulgaris L.) eingespritzten basischen Farbstoffe.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 1937.)

Nach Unterbindung der Nierenarterien werden in den Glomerulus eingespritzte diffusible saure Farbstoffe von den Zellen der Harnkanälchen aufgenommen. Das sagt aber noch nichts darüber aus, ob unter den normalen Arbeitsbedingungen der Niere diese Farbstoffe von den Zellen der Harnkanälchen ausgeschieden oder resorbiert werden. — Die intraglomerulär eingespritzten basischen Farbstoffe reichern sich ebenso wie bei der Ausscheidung von der Blutseite her im apikalen Pol der Zellen des Nephrons an. Die Lokalisation ihrer Anreicherung steht also in keiner unmittelbaren Beziehung mit der Ausscheidungsfunktion der Zellen, sondern ist ein Epiphänomen. P. M.

Needham, J., und J.-R. Robinson, **Die Molekülform der Eiereiweißkörper.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 163, 1937.)

Die Lösungen des Livetins aus Hühnereigelb zeigen Strömungsdoppelbrechung, anormal hohe Viskosität, Thixotropie und Rheopexie. Die Moleküle des Livetins sind also Fadenmoleküle wie die des Myosins. Vitellin und Vitellomucoid haben diese Eigenschaften nicht. P. M.

Dognon, A., und S. André, **Die Bindung der Farbstoffe durch die Blutkörperchen in vitro.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 375, 1937.)

Dognon, A., und S. André, **Die Bindung der Farbstoffe durch die Blutkörperchen in vitro. Der Einfluß der Konzentration der Blutkörperchen und des Farbstoffs.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 377, 1937.)

Nilblau wird von roten Blutkörperchen in rasch reversibler Weise gebunden. Die gebundene Farbstoffmenge ist weder der Blutkörperchenzahl noch der Farbstoffkonzentration proportional. Mit steigender Blutkörperchenzahl geht die von einem Blutkörperchen gebundene Menge Farbstoff durch ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Anderseits nimmt die Bindung an die Blutkörperchen mit steigender Farbstoffkonzentration prozentual zu. Es handelt sich also weder um eine Adsorption noch um ein Verteilungsgleichgewicht. P. M.

Ledoux, A., **Das Absorptionsspektrum opsonisierter und nicht opsonisierter Quarzoberflächen.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 423, 1937.)

In opsonisches oder nicht opsonisches Serum getauchte Quarzplatten adsorbieren eine Schicht von Eiweißkörpern, die auch durch zahlreiche Waschungen nicht abgelöst wird. Die Absorptionsspektren dieser Schichten opsonischen und nicht opsonischen Serums unterscheiden sich nicht voneinander. P. M.

Dulière, W.-L., und R. Minne, **Quantitativ von den Serumeiweißkörpern bei der Ausfällung durch Trichloressigsäure und bei der Ultrafiltration zurückgehaltene Substanzen. Cholesterin und Bilirubin.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 440, 1937.)

Siehe Titel! P. M.

Nicloux, M., **Die Gleichheit der Alkoholgehalte des Wassers des Organismus eines Wassertieres und des Außenmediums; Argument zugunsten der Hypothese eines an die Eiweißkörper gebundenen Wassers.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 459, 1937.)

In Fortführung seiner Polemik mit Fontès (vgl. zahlreiche frühere Referate!) hebt Verf. noch einmal hervor, daß der Urin eines in alkoholhaltiges Wasser getauchten Frosches den gleichen Alkoholgehalt wie das umgebende Medium aufweist. Da anderseits das Wasser der Gewebe weniger Alkohol enthält, ist der Schluß zwingend, daß ein Teil dieses Wassers nichtlösend und an die Eiweißkörper gebunden ist. P. M.

Placidi, L., und C. Morel, **Über eine besondere Eigenschaft des viskösen Eiweißkörpers des Antimilzbrandserums.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 234, 1937.)

Charpentier, P.-G., M. Doladilhe und C. Morel, **Lokalisierung des natürlichen Anti-Hammel-Hämolysins des menschlichen Serums im viskösen Eiweißkörper.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 700, 1937.)

Charpentier, P.-G., M. Doladilhe, C. Morel

und L. Placidi, **Lokalisierung des Agglutinins im viskösen Eiweißkörper.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 557, 1937.)

Der von Doladilhe aus der Globulinfraktion des Serums isolierte „viskose Eiweißkörper" (vgl. frühere Referate!) ist der Träger nicht nur des Alexins und des Syphilisreagins, sondern auch des Milzbrandpräzipitins, des Anti-Hammel-Hämolysins und der Agglutinine. P. M.

Derrien, Y., **Die Verteilung von Chlornatrium und Glukose zwischen Blutplasma und Glaskörper von Lophius piscatoria L.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 943, 1937.)

Der Verteilungsquotient von Kochsalz und von Glukose auf den Glaskörper und das Blutplasma weichen bei diesem Fisch stark von den bei Säugetieren beobachteten Werten ab. Während bei diesen der Quotient Glaskörper/Plasma der Chloride stets über 1 und der des Zuckers wenig unter 1 liegt, betragen bei Lophius die entsprechenden Quotienten nur 0,82 bzw. 0,36. Nach Ansicht des Verf. (und des Ref.) könnte diese Abweichung für das Bestehen eines hohen Prozentsatzes gebundenen Wassers im Glaskörper dieses Fisches sprechen. P. M.

Roche, J., und R. Combette, **Über die Reversibilität der Denaturierung und der Gerinnung des Methämoglobins.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 950, 1937.)

Die Löslichkeit des denaturierten Methämoglobins in Ammonsulfatlösungen ist nach der „Reversion" (Anson und Mirsky, J. physic. Chem. **35**, 185, 1931) völlig der des nativen Methämoglobins gleich. Die Denaturierung und die Gerinnung scheinen also in der Tat völlig reversible Vorgänge zu sein. P. M.

Tiffeneau, R., und O. Gysin, **Die Rolle der Plasmaeiweißkörper bei der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit. Der Einfluß des Volumens der Eiweißmoleküle.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 1160, 1937.)

Die ultrafiltrierbare Plasmafraktion hat keinen Einfluß auf die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit; die gleichen Blutkörperchen senken in verschiedenen Plasmaultrafiltraten gleich rasch. Die Senkungsgeschwindigkeit wird von den Eiweißkörpern des Ultrafilterrückstands bestimmt. Aus dem Ergebnis der Versuche mit den auf Filtern verschiedener Porenweite verbleibenden Rückständen geht hervor, daß die Plasmaeiweißkörper die Senkung um so mehr beschleunigen, je größer ihre Moleküle sind. P. M.

Armand-Delille, P., R. Tiffeneau und O. Gysin, **Die Verminderung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit bei der angeborenen Blausucht. Die Ursachen dieser Erscheinung.** (C. R. Soc. Biol. **126**, 1164, 1937.)

Das Blut der Kranken mit angeborener Blausucht zeigt eine sehr geringe Senkungsgeschwindigkeit. Die Polyglobulie ist eine wichtige, aber nicht die einzige Ursache dieser Erscheinung. Das Plasma dieser Kranken verlangsamt die Senkung der Erythrozyten normaler Individuen, während die Blutkörperchen von Blausuchtkranken sich qualitativ bei der Senkung wie die Blutkörperchen von Normalpersonen verhalten. [Ref. hat schon vor längerer Zeit gefunden (Z. klin. Med. **120**, 431, 1932), daß der Albuminglobulinquotient solcher Kranken vermehrt ist, und diese Erscheinung als (unzureichenden) Vorgang zum Ausgleich der durch die Polyzythämie gesteigerten Viskosität gedeutet. Da das Plasma die Senkung um so mehr beschleunigt, je geringer der Dispersitätsgrad seiner Eiweißkörper ist (vgl. vorhergehendes Referat!), erklärt diese Besonderheit des Albuminglobulinquotienten die Senkungsverlangsamung durch das Plasma dieser Kranken.] P. M.

Cavier, R., **Das Hämolysevermögen der Alkaliseifen: Einfluß der Natur der Fettsäure.** (Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1663, 1937.)

Valette, G., **Die hydrotrope Wirkung der Seifen und der gallensauren Salze auf Lezithin.** (Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1667, 1937.)

Die gleiche Seife wirkt auf Blutkörperchen verschiedener Herkunft in gleichem Maße hämolysierend. Die Seifen hämolysieren besonders in saurem Milieu. Innerhalb der gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen ist die Myristinsäure die wirksamste. Die Anwesenheit von Doppelbindungen erhöht das Hämolysevermögen proportional zu ihrer Zahl; durch Einführung von Alkoholgruppen in das Molekül wird das Hämolysevermögen nur wenig vermehrt. — Hinsichtlich der hydrotropen Wirkung auf Lezithin ist das Natriummyristat nur zwischen p_H 9,8 und p_H 10,8 wirksamer als das Laurat, dessen Aktivität unterhalb p_H 9,8 überwiegt. Auch hier wird die Wirkung durch Einführung von Doppelbindungen proportional zu ihrer Anzahl erhöht. Das rizinolsaure und die gallensauren Salze des Natriums und ganz besonders das agarizinsaure Natrium haben eine stärkere auflösende Wirkung auf das Lezithin als die vorerwähnten Seifen. Der Einfluß aller dieser Salze auf Lezithin entspricht demnach ungefähr ihrer reizenden Wirkung auf die Schleimhäute. Hingegen besteht keinerlei Parallelismus zwischen der Wirkung auf Lezithin und dem Hämolysevermögen. Die durch diese Substanzen hervorgerufene Hämolyse kann infolgedessen nicht auf einen Angriff am Lezithin zurückgeführt werden. P. M.

Ostrouch, M., **Die Bedeutung der Belegzellen des Magens im Sekretionsprozeß.** (Z. Zellforschg **26**, 424, 1937.)

Für die Belegzellen (die eine besonders hohe Viskosität aufweisen) wird p_H 6,7 bis 6,8, für die Hauptzellen 6,8 bis 6,9, gefunden, das Zytoplasma kann also für die HCl-Sekretion nicht in Betracht kommen. Wahrscheinlich scheiden die Belegzellen das an eine organische Base (Lipoprotein?) gebundene Cl' aus, und die freie Säure entsteht im Magenlumen durch Hydrolyse. Durch Histamin werden HCl-Bildung und Permeabilität der Belegzellen für Wasser und Farbstoffe erhöht. —r.

Ries, E., **Untersuchungen über den Zelltod, I.** (Z. Zellforschg **26**, 507, 1937.)

Neben dem Verhalten lebender und toter Zellen gibt es einen experimentell zuverlässig herbeiführbaren, reversiblen Zwischenzustand. Die sauren Eiweiße des ungeschädigten Kernes sind gegen polare Adsorption von basischem Farbstoff durch einen Solvatmantel geschützt; durch Entmischung, Dispersitätsverminderung und Dehydratation tritt Farbstoffadsorption ein (die impermeable Kernmembran wird ebenso wie eine Farbstoffreduktion im Kerninnern für unwahrscheinlich gehalten). Mit dem Absterben verknüpfte Entmischungen können durch alkalisierende oder die Eiweiß-Lipoidkomplexe stabilisierende Stoffe verzögert werden. Am Axolotl-Epithel ist Plasmaentmischung nebst Farbstoffadsorption irreversibel und ein Hinweis auf Tod, dagegen granuläre Speicherung im Plasma, durch eindringende alkalisierende und quellungsbegünstigende

Stoffe gefördert und durch eindringende Säuren unterdrückt, ein Lebenskriterium. Eine Verschiebung der intrazellulären Reaktion wird nur durch Säuren und Basen, innerhalb weiten p_H-Bereiches bei lebenden Zellen aber nicht durch Puffer erreicht. Vitale Elektivfärbungen kommen an verschiedenem Material trotz Fehlens meßbarer Unterschiede im IEP. der Kernstrukturen vor (!). Die Gegenüberstellung passiver und aktiver Speicherung von (basischen bzw. sauren) Farbstoffen wird zurückgewiesen, die Unterscheidung vitaler, supravitaler und postmortaler Färbung empfohlen. —r.

Schmidt, W. J., **Bau und Doppelbrechung des Haftscheibenepithels von Cyclopterus lumpus L.** (Z. Zellforschg **26**, 696, 1937.)

Die entsprechend der Zugbeanspruchung bei Betätigung der Haftscheibe Doppelbrechung zeigenden Tonofibrillen im Epithel weisen auch Golddichroismus auf; Fibrillen der Außenlage sind nur schwach doppelbrechend und nicht dichroitisch. —r.

Schmidt, W. J., **Über die Doppelbrechung des „Zytoplasmas" der Purkinje'schen Fäden im Herzen des Schafes.** (Z. Zellforschg **26**, 728, 1937.)

An frischem wie an formolfixiertem Material der Fäden wird eine feinfaserige, in der Streichrichtung positiv doppelbrechende Gallerte nachgewiesen, die als undifferenziert gebliebenes Myosin (Bildungsmaterial für die doppelbrechenden Myofibrillen) gedeutet wird. —r.

Schmidt, W. J., **Über den Einfluß der Dehnung in Starre versetzter Muskelfasern auf ihr Bild im polarisierten Lichte.** (Z. Zellforschg **26**, 733, 1937.)

An den durch Erwärmen oder durch Wechselstrom in Starre versetzten Muskelfasern (Frosch) sind bei nachfolgender Dehnung die Kontraktionsbänder stärker doppelbrechend als die gedehnten Zwischenpartien. Dasselbe wird aber auch für die beim Fixieren quergestreifter und glatter Muskelfasern auftretenden Verdichtungsknoten gefunden; der Gegensatz zu dem sonst gewöhnlichen Befund sinkender Anisotropie bei Kontraktion und steigender bei Dehnung ist vorläufig nicht befriedigend zu lösen. —r.

Champetier, G., und E. Fauré-Frémiet, **Röntgenographisches Studium eines intrazellulären Eiweißkörpers.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1901, 1937.)

Das Röntgenogramm des Ascaridins, eines aus den männlichen Geschlechtszellen des Pferdespulwurms stammenden Eiweißkörpers, spricht für das Vorhandensein einer halbkristallinen Struktur. Frisch aus heißer Lösung ausgeschieden, ist das Ascaridin jedoch amorph; die teilweise Kristallstruktur bildet sich erst allmählich aus. Aus den Unterschieden des trockenen und des feuchten Ascaridins geht hervor, daß die Einlagerung von Wasser zwischen die Polypeptidketten gewisse Flächen des Netzes schärfer festlegt. P. M.

Loiseleur, J., **Über die Adsorption der Polypeptide an die Eiweißkörper. Das Verhalten einer Peptonlösung.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 93, 1937.)

Loiseleur, J., und R. Colliard, **Über die Adsorption der Polypeptide an die Eiweißkörper des Blutplasmas.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 261, 1937.)

In einer Polypeptide und Eiweißkörper enthaltenden Peptonlösung und im Blutplasma ist ein Teil der Polypeptide an die Eiweißkörper adsorbiert. Diese Polypeptide werden bei der Enteiweißung mitgerissen und entziehen sich so der Bestimmung, wenn man nicht zuvor durch Adsorptionsverdrängung (im besonderen Falle durch Behandlung mit gewissen Neutralsalzkonzentrationen) die Bindung an die Eiweißkörper löst. P. M.

Bonét-Maury, P., **Die optischen Eigenschaften von Bakteriensuspensionen.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 689, 1937.)

Die optische Dichte von Bakteriensuspensionen ist der Bakterienkonzentration genau proportional. Die Steilheit der Geraden, die diese Beziehung ausdrückt, hängt von der untersuchten Bakterienart ab. P. M.

Florence, G., und A. Drilhon, **Die Absorption des Blutultrafiltrats im Ultraviolett.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 214, 1938.)

Das Ultrafiltrat des Blutserums hat ein typisches Ultraviolettabsorptionsspektrum, das von dem des Serums deutlich verschieden ist. Die Ultraviolettabsorption des Serumultrafiltrats wird wahrscheinlich durch Aminosäuren, Kreatinin und andere stickstoffhaltige Körper bedingt. P. M.

Charpentier, P.-G., M. Doladilhe, C. Morel und L. Placidi, **Die anaphylaktisierenden Eigenschaften des Blutserums befinden sich im viskösen Eiweißkörper dieses Serums.** (C. R. Acad. Si. **206**, 383, 1938.)

Nur der von Doladilhe isolierte „viskose Eiweißkörper" (vgl. frühere Referate!) des Pferdeserums löst bei für dieses Serum sensibilisierten Meerschweinchen einen anaphylaktischen Shock aus. Das Homoglobulin (= Pseudoglobulin — viskösem Eiweißkörper) und das Albumin sind völlig unwirksam. Die für den anaphylaktischen Shock verantortliche Substanz befindet sich also im viskösen Eiweißkörper oder ist mit diesem identisch. P. M.

Pérez, J. J., und G. Sandor, **Löslichkeitsoptimum und isoionischer Punkt der Pseudoglobuline des Pferdeserums.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 536, 1938.)

Während bei Abwesenheit von Neutralsalzen oder bei ihrer Anwesenheit in Spuren der isoionische Punkt der Eiweißkörper mit dem Minimum ihrer Löslichkeit zusammenfällt, stellt nach den Versuchen der Verff. an Pferdeserumpseudoglobulin dieser Punkt bei Gegenwart von hohen Neutralsalzkonzentrationen gerade das Optimum der Löslichkeit dar. P. M.

Roche, J., und M. Fontaine, **Über das Atmungspigment der Meereslamprete (Petromyzon marinus L.) und über die zoologische Verteilung der protohämatinhaltigen Atmungspigmente (Hämoglobine und Erythrocruorine).** (C. R. Acad. Sci. **206**, 626, 1938.)

Das nach Adair mittels des osmotischen Druckes bestimmte Molekulargewicht des Atmungspigments des Rundmaules Petromyzon marinus ist 17000, sein nach Michaelis ermittelter isoelektrischer Punkt ungefähr p_H 5,7. Dieses Atmungspigment ist infolgedessen zu den Erythrocruorinen zu rechnen, die man in den Erythrozyten zahlreicher Wirbelloser findet. Hinsichtlich seines Gehaltes an gewissen Aminosäuren nimmt es jedoch eine Zwischenstellung zwischen Erythrocruorinen und Hämoglobinen ein. Auf jeden Fall bilden die geschilderten Befunde ein Argument zugunsten der Abtrennung der Rundmäuler von den Fischen und ihrer Klassifizierung als primitivste Vertreter der Wirbeltiere. P. M.

Schmidt, W. J., **Neuere polarisationsoptische Arbeiten auf dem Gebiete der Biologie, I. Bericht.** (Protoplasma **29**, 300 u. 435, 1938.)

Diese erste Ergänzung zu der eben erschienenen Monographie (s. Kolloid-Z. **81**, 256, 1937) verarbeitet die Ergebnisse von etwa 90 Arbeiten meistens aus 1936 und 1937, soweit sie sich mit allgemeinen Fragen der Form- und Eigendoppelbrechung, des Dichroismus usw., mit technischen Neuerungen und mit Beobachtungen an Proto- und Metazoen (hier wieder 11 Unterteilungen) befassen und ist wegen des auf reiche Erfahrungen gestützten kritischen Urteils des Pioniers auf dem Gebiete von ganz hervorragendem Werte; Einzelheiten müssen aber in den beiden Zusammenfassungen nachgelesen werden. —r.

Arnold, E., **Vitalfärbungen am Säugetierei.** (Protoplasma **29**, 321, 1938.)

Verwendung zahlreicher Indikatorenfarbstoffe einschl. jener von W. M. Clark. Im Ovarialei (weiße Maus, Kaninchen) durchdringen sich Substanzen verschiedener Azidität, lassen sich aber wegen ungleicher Viskosität in Anstichversuchen voneinander sondern. Während der Eireifung und gesamten Furchungen sind keine Differenzierungen gefunden worden, sondern erst von 4tägigen Keimblasen (Kaninchen) an. Die Sonderung der Stoffe erfolgt hier so, als ob die sauren vom Embryonalknoten durch primäres Ektoderm in Richtung der anderen Keimbahnhälfte, die alkalischen umgekehrt wandern. (Auftreten von Färbungsgefällen; auch noch in dem Embryonalknoten; Entoderm aus sauren, Meso- und sekundäres Ektoderm aus alkalischen Schichten hervorgehend. — Durch manche der Farbstoffe werden nur einige der Befunde erfaßt.) —r.

Becker, W. A., **Polarisations-mikroskopische Beobachtungen an den Antheridien von Chara contraria A. Br.** (Protoplasma **29**, 355, 1938.)

Ruhekern und Chromosomen sind frisch ebenso wie nach Alkoholfixierung anisotrop, in Metaphase-Chromosomen vor allem an Biegungsstellen; bei Verwandlung in den Chromatinkörper des Spermatozoids wächst die Doppelbrechung (negativ zur Längsachse) ebenso wie durch Fixieren. —r.

Wuhrmann, K., **Der Einfluß von Neutralsalzen auf das Streckungswachstum der Avena-Koleoptile.** (Protoplasma **29**, 361, 1938.)

Alle Salze hemmen die Streckung der Koleoptile im Vergleich zu reinem Wasser (Bestätigung der Reihe der Alkaliionen Pirschle's, lyotrope Folge auch der Erdalkaliionen), ebenso aber auch Salzgemische. Heteroauxin steigert das Permeieren von Kationen. Die die Streckung begrenzende plastische Dehnbarkeit wird durch Kationenadsorption herabgesetzt. — Die Wachstumshemmung der Alkaliionen beruht hauptsächlich auf ihrer Giftwirkung (Quellung) auf das Zytoplasma, die der Erdalkaliionen auf der Beeinflussung der äußeren Membran. —r.

Scheibmair, Gertr., **Hitzeresistenz-Studien an Moos-Zellen.** (Protoplasma **29**, 394, 1938.)

Die Hitzeresistenz wird gewöhnlich erhöht durch plasmolytischen Wasserentzug mittels Salz- oder Nichtelektrolytlösungen (Ausnahme: Mnium), durch vorausgehendes Zentrifugieren oder Vorbehandlung mit hypotonischer $CaCl_2$-Lösung, herabgesetzt durch Vorbehandlung mit selbst geringen Konzentrationen Chloroform, Äther oder Chloralhydrat. Die Resistenz sinkt von Blattspitze und -rand nach -mitte und -grund, sowie in der Reihe: vergilbte > junge > ungegilbte ältere Blätter. — Der teilweise entgegengesetzte Plasmolyseeinfluß spricht in den Hauptfällen für Zunahme der Resistenz mit Wasserentzug und läßt in der Ausnahme dieselbe Erklärung zu, wenn als Nebenwirkung mechanische Schädigung durch Plasmolyse zugestanden wird. —r.

Meyer, Mad., **Die submikroskopische Struktur der kutinisierten Zellmembranen.** (Protoplasma **29**, 552, 1938.)

Bei Gasteria und Clivia werden eine isotrope Kutikula, eine negativ doppelbrechende Kutikularschicht und eine positiv brechende Zelluloseschicht festgestellt, bei Dasylirion und Yucca nur 2 Kutikularschichten (innen positiv oder isotrop, außen negativ). Ganz allgemein wird in den Kutikularschichten unterschieden zwischen dem schmelzbaren Anteil aus dem durch Fettlösungsmittel extrahierbaren Kutinwachs einerseits, dem Träger der negativen Doppelbrechung (die Mizelle der positiv doppelbrechenden Wachsmoleküle sind von oben isotrop, von der Kante her negativ und liegen senkrecht zur Zelloberfläche), und dem nichtschmelzbaren Gerüst ohne Eigendoppelbrechung aus Zellulose und Kutin (positiv bzw. nichtdoppelbrechend). —r.

Bank, O., **Die Vitalfärbung des Zellkernes mit basischen Farbstoffen.** (Protoplasma **29**, 587, 1938.)

Durch gleichzeitige Anwendung von Dehydratationsmitteln in bestimmter Konzentration wird bei Allium das Karyoplasma durch basische Farbstoffe elektiv und nachweislich vital gefärbt und zugleich eine spezifische Kernstruktur hervorgerufen. Bei sauren Farbstoffen ist außerdem eine Ansäuerung des Gemisches unerläßlich (dabei wirkt das Dehydratationsmittel beschleunigend und hindert die Vakuolenkontraktion des Protoplasten). —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Jacquet, P., **Das Gefüge galvanischer Überzüge.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 670, 1937.)

Indem Kolloide die aktiven Stellen der Kathode blockieren, bewirken sie ein feines Korn des galvanisch aufgelegten Metalls. Auf die gleiche Weise können H-Ionen und entladene Komplexionen wirken. R. E. Lg.

Barber, C. L., **Weichlot—Flußmittel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 1114, 1937.)

Es gibt 4 Typen solcher Flußmittel: Salze (wie $ZnCl_2$, NH_4Cl usw.), Karboxylsäuren (Stearinsäure, Phthalsäure usw.), schwache organische Basen (Anilin, Harnstoff usw.) und Kolophonium. Das gute Flußmittel der ersten Type muß dem geschmolzenen Lot voranlaufen. Ein Nachteil dieser Mittel ist, daß sie sich kaum gründlich abwaschen lassen und daher Neigung zur Korrosion zeigen. Die auf dieser Basis hergestellten Pasten verhalten sich, da sie nur Emulsionen in Fett sind, ebenso wie die salzigen Flußmittel selbst. Bei diesen Pasten kommt es auf gleichmäßig feine Dispersion der wässerigen Salzlösung im Fett an. — Der zweite Typ ist temperaturunbeständig, ist daher nur bei kurzer Erwärmung brauchbar, hat aber den Vorzug, eine halbautomatische Kontrolle beim Löten zu gewähren. Benzoesäure ist ein sehr aktives Flußmittel. — Die basischen

Flußmittel des dritten Typs sind wenig beständig, sie beschränken aber das Fortlaufen des Lots auf einen bestimmten Punkt. — Kolophonium ist das einzige nicht korrodierende Flußmittel. Nur bei ihm ist der Rückstand ein elektrischer Nichtleiter. Es ist wenig aktiv; sein Wert liegt nur in der Natur des Rückstandes. — Bei den Salzen ist die Korrosion elektrochemischer Art. Die Flußmittel des zweiten und dritten Typs korrodieren auch, aber langsamer. Die Schutzwirkung des Kolophoniums beruht auf der Bildung einer wasserundurchlässigen Rückstandshaut. Durch „Neutralisation" kann man nie die Korrosion eines Flußmittels verhindern. — Flußmittel wirken nur durch Aufschluß der Metalloxyde. Lötet man in Wasserstoffatmosphäre, so braucht man nämlich gar kein Flußmittel. Andere Verunreinigungen als Oxyde stören und sind vorher zu beseitigen. Je nach seiner Aktivität dringt das Flußmittel in die Oxydhaut ein, greift das Metall an und bildet eine Spur H_2. Es wirkt durch Benetzung, Suspension und Koagulation des Oxydes, das durch das Eindringen des Flußmittels und durch die Reduktion gelockert worden ist. Pr.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Geddes, S., **Leitfähigkeit einer frisch gespaltenen Glasoberfläche.** (J. Roy. techn. Coll. **3**, 551, 1936.)

Sie ändert sich nicht, wenn die neue Oberfläche im Vakuum oder in ganz reinem Wasserdampf geschaffen wurde. Wird dagegen Wasserdampf aus der gewöhnlichen Luft adsorbiert, so steigt die Leitfähigkeit. Gewisse Verunreinigungen der Luft müssen also hinzukommen. R. E. Lg.

Wilson, J., **Plastische Massen für Mehrschichten-Sicherheitsglas.** (Sprechsaal Keram. Glas Em. **69**, 90, 1936.)

Vor dem zur Glasverkittung verwendeten Zelluloid hat Azetylzellulose den Vorteil, daß es am Licht nicht brüchig wird. Die Schlagfestigkeit des Zelluloids wird erreicht, wenn man 0,63 mm Schichtdicke statt der 0,5 mm beim Zelluloid anwendet. Regenerierte Zellulose und Benzoylzellulose haben sich weniger bewährt. Gelatine bringt zu geringe Festigkeit. Bei den verschiedenen Kunstharzen wird nur die Möglichkeit des Verdampfens des Lösemittels als Einwand gemacht. R. E. Lg.

Heimes, F., **Anwendung der Theorien über den Glaszustand auf einige besondere Eigenschaften des Emails.** (Sprechsaal Keram. Glas Em. **69**, 87 und 103, 1936.)

Denkt man beim Glas an ein Isokolloid oder an eine unterkühlte Schmelze oder mit dem Röntgenographen an ein kristallgitterähnliches Gebilde, so wird doch die Annahme großer assoziierter Moleküle allen Anschauungen gemeinsam sein.

Beim Email scheint die Beschaffenheit dieser Bausteine von Einfluß darauf zu sein, ob die erwünschte oder unerwünschte Gastrübung auftritt oder nicht. Aus seinen Versuchen glaubt Heimes schließen zu können, daß Teilchen eines Glases mit großen Molekülen mehr Gas durch Adsorption festhält, als solches mit kleineren Komplexen. Er rechnet mit abnehmender Adsorption in der Reihe: Grob kolloid, fein kolloid, fein kristallin, grob kristallin. R. E. Lg.

d) Photographie.

Kempf, A., **Zur Topographie des latenten photographischen Bildes.** (Z. wiss. Photogr. **36**, 235, 1937.)

Das belichtete AgBr-Korn wird in mehreren Folgen stufenweise abgebaut. Zuerst mit Ammonpersulfat, wodurch das Ag der oberflächlichen Belichtungskeime gelöst wird. Dann mit einer Lösung, die in 100 ccm 1 g Natriumthiosulfat, 1 g KBr und 0,5 g NaOH enthält. Letztere löst jeweils eine dünne Schicht AgBr ab und legt damit Ag-Keime wieder frei.

Die (chemische) Entwicklung zeigt an, daß viel mehr Belichtungskeime im Innern des Korns liegen, als man es bisher vermutet hatte. — Nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht fällt aber ihre Menge nach dem Innern zu rascher ab als nach Röntgenbestrahlung. R. E. Lg.

Herman, L., und F. Bernstein, **Bemerkungen über die Eigenschaften der mit wässerigen oder alkoholischen Natriumsalizylatlösungen behandelten photographischen Platten.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1868, 1937.)

Tien Kiu (C. R. Acad. Sci. **203**, 1144, 1936) zufolge erhöht Behandlung mit Natriumsalizylatlösungen den Kontrast und die Sensibilität photographischer Platten. Nachprüfung dieser Angabe förderte jedoch folgende Befunde: Natriumsalizylat hat einen sehr geringen Einfluß auf die Entwicklung, vermindert aber die Empfindlichkeit wesentlich, und zwar im ganzen zwischen 6000 und 2500 Å gelegenen Spektralbereich. Diese Abschwächung der Sensibilität ist hauptsächlich auf die Streuung des einfallenden Lichts durch die Natriumsalizylatkristalle und auf die gleichmäßige Verteilung der Fluoreszenzstrahlung in alle Richtungen zurückzuführen. P. M.

Tien Kiu, **Bemerkungen über die durch Salizylat sensibilisierten Platten.** (C. R. Acad. Sci. **205** 794, 1937.)

Die Angabe des Verf., daß Natriumsalizylat photographische Platten sensibilisiere (C. R. Acad. Sci. **203**, 114, 1936) war von Herman und Bernstein (C. R. Acad. Sci. **204**, 1868, 1937) nicht bestätigt worden. Verf. wiederholt seine Versuche auf breiterer Basis, hält seine Angaben im wesentlichen aufrecht und bestreitet die Richtigkeit der theoretischen Ausführungen der erwähnten Autoren. P. M.

g) Kautschukchemie.

Sager, T. P., **Durchlässigkeit organischer Polysulfidharze für Wasserstoff.** (Ind. Engng. Chem., Ind. **29**, 747, 1937.)

Bei der Imprägnierung von Luftballonhüllen zeigt sich Kautschuk als durchlässig für H_2 und He. Die Reaktionsprodukte von Dichloräthan mit Natriumpolysulfid besitzen nun gute physikalische Eigenschaften neben hoher Undurchlässigkeit für Wasserstoff. Ähnlich gute Eigenschaften erhält man, wenn man Metallpolysulfide mit organischen Dihalogeniden verbindet, die zwei $-CH_2Cl$-Gruppen enthalten. Am günstigsten sind Verbindungen mit 4 S-Atomen. Diese Harze mit 2 bzw. 4 S-Atomen haben verwandte Eigenschaften und sind dem Naturkautschuk erheblich überlegen. Das Durchgangsverhältnis für Helium im Vergleich zu dem für Wasserstoff ist bei diesen Produkten dasselbe wie bei Kautschuk. Pr.

Kemp, A. R., und J. H. Ingmanson, **Schnellvulkanisation von Kautschuk.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 782, 1937.)

In der Industrie der kautschukgeschützten elektrischen Kabel verwendet man heute sehr aktive Beschleuniger und hohe Vulkanisationstemperaturen. Genaue Daten über den Temperaturkoeffizienten der Vulkanisation bei Temperaturen zwischen 170 und 198° werden gegeben, ebenso Daten über die Eigenschaften der Produkte. Diese sind bezüglich der physikalischen Eigenschaften und der Alterung denjenigen Produkten mindestens ebenbürtig, die man durch Vulkanisation bei 142° erhält. Pr.

Lewis, W. K., L. Squires und R. D. Nutting, **Der Mechanismus der Kautschukvulkanisation mit Schwefel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 1135, 1937.)

Die Anlagerung von S an Kautschuk in Gegenwart eines Beschleunigers verläuft in 2 Stufen: erst bildet sich eine Additionsverbindung S-Beschleuniger, dann erfolgt die Übertragung von S aus dieser Verbindung an den Kautschuk. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit (gemessen durch die Bildung gebundenen Schwefels) wird durch die Geschwindigkeit der langsameren Reaktion bedingt. Die Bedingungen sind ermittelt worden, unter denen die eine oder andere Teilreaktion den Gesamtverlauf bestimmt. Das Integral der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung wird mitgeteilt. Der Einfluß des exothermen Reaktionsverlaufs auf die Kinetik schwefelreicher Vulkanisationen wird erörtert. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Schütz, F., **Füllstoffverteilung in beschwerten Papieren.** (Papier-Fabr. **35**, 516, 1937.)

Nur in wenigen Fällen wird die landläufige Ansicht bestätigt, daß der spez. schwerere Füllstoff auf der unteren Seite des Papierblatts anreichert. Die Oberseite ist meist reicher daran. [Durch eine Art Flotation. Ref.]

Deshalb ist die Siebseite meist besser zum Bedrucken geeignet. Füllstoffreiche, an sich glatte Oberseiten neigen bei Verwendung zähflüssiger zum Rupfen, d. h. zum Abreißen kleiner Papierfetzen beim Abziehen von der Druckplatte (bei Steindruck) oder dem Gummituch (bei Offsetdruck). Beim Kupfertiefdruck, bei dem die Druckfarbe sehr dünnflüssig ist, verhält sich die Oberseite besser, weil sie glatter ist als die Siebseite. R. E. Lg.

Anonym, **Neues Papier für den Zeitungsdruck.** (La Papeterie **59**, 725, 1937.)

Während der Blattbildung wird das Zellstoffblatt beiderseits bedeckt mit geschmeidigen, glatten Schichten aus Leim und Seife. Zerreißfestigkeit und Undurchdringlichkeit für das Öl der Durckfarbe sind bedingt durch die mittlere Schicht. R. E. Lg.

Hauser, E. H., **Kolloidchemische Betrachtungen über Kaolin als Füllstoff.** (Paper Trade J. **105**, H. 7, 39, 1937.)

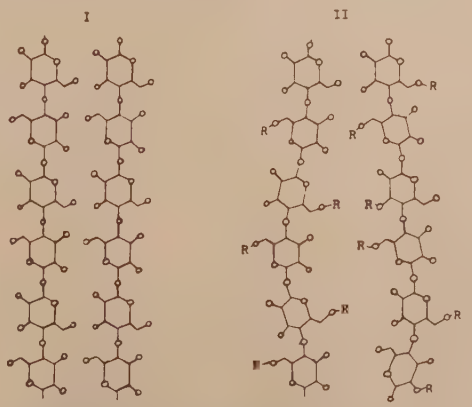
Damit bei der mechanischen Beanspruchung des Druckens kein Abstäuben des Stoffes eintritt, der hauptsächlich zum Ausfüllen der Hohlräume zwischen den Zellstoffasern zugesetzt wird, muß eine innige Verbindung zwischen den Kaolinteilchen und den Fasern vorhanden sein. Wahrscheinlich ist diese elektrostatisch bedingt. Bei feinem Korn ist diese größer als bei gröberem. Da bei wenig gemahlenem Zellstoff die gröberen Poren besser durch größere Füllstoffteilchen ausgefüllt werden, verwende man hier Kaolin, dessen Primärteilchen sich zu Sekundärteilchen zusammengelagert haben. R. E. Lg.

Stamm, A. J., **Stärkste Beschränkung des Schrumpfens und Quellens von Holz. Behandlung mit Rohr- und Invertzucker.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 833, 1937.)

Behandelt man Holz mit Zuckerlösungen, so vermindert man dadurch erheblich das nachfolgende Schrumpfen des Holzes. Schrumpfung erfolgt, wenn der relative Dampfdruck bei der Trocknung des Holzes kleiner ist als derjenige der Imprägnierungslösung bei einer Konzentration, welche der Sättigung innerhalb der Faser entspricht. Die Schrumpfungsabnahme ist bedingt durch eine Zuckerablagerung innerhalb der Faser, die zum Quellen neigen würde. Man kann die Schrumpfungsabnahme aus den Konzentrationsverhältnissen berechnen. Invertzucker wirkt stärker als Rohrzucker. Unter Bedingungen, die keine allzuleichte Auslaugung des Zuckers veranlassen, stellt es ein gutes Antischrumpfmittel dar. Pr.

Bock, L. H., **Wasserlösliche Zelluloseäther.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 985, 1937.)

Das neue Verfahren für die Alkylierung von Zellulose beruht auf der Behandlung derselben in einem quaternären Ammoniumhydroxyd mit einem Alkylhalogenid oder -sulfat. Der Prozeß geht bei Zimmertemperatur glatt vonstatten und ist für die Herstellung wasserlöslicher Zellulosederivate vorzüglich geeignet. Der Grad der Alkylierung dieser Zelluloseäther ist anders, als wenn man für die Bereitung entsprechender wasserlöslicher Zelluloseäther von Alkalizellulose ausgeht. Nur die Hälfte der Gewichtsmenge an CH_3- oder C_2H_5-Gruppen ist nunmehr nötig, um wasserlösliche Produkte zu erzielen, verglichen mit der erforderlichen Menge bei dem älteren Verfahren. Die Verteilung der Alkylgruppen ist nämlich nach dem neuen Verfahren viel gleichmäßiger, da ja die Zellulose in wirklicher Lösung alkyliert wird.



In der Abbildung veranschaulicht der Verfasser seine Erklärung für das Löslichwerden der Zellulose durch Verätherung: In der unveränderten Zellulose (I) sind die Hydroxylgruppen räumlich gehindert oder gegenseitig abgesättigt. In dem verätherten Produkt (II) stören die Äthergruppen die normalen Ketten, so daß die Hydroxylgruppen für die Hydratation frei gelegt sind. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Schweyer, H. E., und H. C. Howell, **Bestimmung der Fleckenzahl von Asphalt.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **9**, 563, 1937.)

Bei 54,4 °und einer definierten Last legt man die Asphaltprobe zwischen eine 16fache Lage eines ganz bestimmten Papiers. Die Zahl der vom austretenden Öl verfärbten Papierlagen ergibt die Fleckenzahl und somit ein einfaches und direktes Bild von der Fähigkeit des betreffenden Asphaltes, Fleckenbildungen hervorzurufen. Man kann auf diese Art Asphaltproben verschiedenen Ursprungs miteinander vergleichen. Pr.

Hall, J. A., **Ölharz der „slash pine"** (*Pinus caribaea Mor.*). (Ind. Engn. Chem., Ind. Ed. **29**, 637, 1937.)

Das Ölharz der *Pinus caribaea* besteht vorwiegend aus Harzsäuren und Terpenen neben kleinen Mengen anderer technisch wichtiger Stoffe. Die wasserlöslichen Stoffe in dem technischen Gummi zeigen eine komplizierte Zusammensetzung und Empfindlichkeit gegen Oxydation und thermische Zersetzung. Als wichtigste Bestandteile dieser Gruppe sind empfindliche Kohlehydratkomplexe und Harzsäuren anzuführen, die in viel größeren Mengen anwesend sind als im Rindenauszug. Reines gleichmäßiges Gummiharz dürfte nach Entwicklung geeigneter Raffinationsmethoden von technischer Wichtigkeit werden. (Nach einer anderen Mitteilung ist „slash pine" = *P. cubensis.* — Ref.) Pr.

Bass, S. L., und T. A. Kauppi, **Die Bewertung der Äthylzellulose durch Belastungs-Verlängerungs-Kurven („load-elongation curves"). Plastifizierungsmittel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 678, 1937.)

Die mechanischen Eigenschaften von Filmen aus Äthylzellulose werden durch die Belastungs-Verlängerungs-Kurve bewertet. Zur Messung der Filmhärte empfiehlt sich die Bestimmung der Fließgrenze, da diese von den Komplikationen nicht betroffen wird, die bei den sonstigen Methoden der Härtemessung vorkommen. Die Härte der Filme ist unabhängig von dem Viskositätsgrad des Ausgangsmaterials; dagegen steigen die Biegsamkeit und Zähigkeit mit der Viskosität. Verschiedene Plastifizierungsmittelmischungen von wechselndem Gehalt lassen sich durch Beobachtung der Belastungs-Verlängerungs-Kurven an Filmen bewerten. Die Flüchtigkeit der Plastifizierungsmittel aus den erhitzten Filmen ist bestimmbar aus der Änderung der Fließgrenze in den Belastungs-Verlängerungs-Kurven vor und nach der Erhitzung. Plastifizierungsmittel für verschiedene Sonderzwecke werden angegeben und Vorstellungen über die Funktion derselben werden entwickelt. Pr.

Gloor, W. E., **Haltbarkeit gemischter Zelluloseester-Lacke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 690, 1937.)

Azetobutyrate sind etwas haltbarer, besser mit Harz mischbar und etwas weicher als Azetopropionate. Beide gemischte Ester geben haltbare harte Lacke, die bei guter Formulierung der Mischung gegen Verfärbung beständig sind. Sie lassen sich verwenden für Anstriche von Flugzeugen und als Appreturen für Stoffe. Pr.

Rhodes, F. H., und T. E. Wannamaker, **Die Schmierfähigkeit von Fetten auf Kalkbasis.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 702, 1937.)

Bei Kalkbasis-Fetten ist das Verhältnis Wasser zu Kalkseife von entscheidendem Einfluß auf die Konsistenz und auf die Schmierfähigkeit des Fettes; letztere wird auch von etwa gegenwärtigem Glyzerin beeinflußt. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Lonergan, G. P., **Ein automatisches Verfahren zur Fabrikation von Trockenmilchpulver.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1264, 1936.)

Genaue Angaben über das Douthitt-Verfahren. Die Milch wird im Gegenstrom zu warmer Luft konzentriert, die eingedickte Milch wird in einem Strom trockener Luft versprüht. Pr.

n) Wasser.

Boruff, C. S., A. M. Buswell und W. V. Upton, **Adsorption von Fluoriden aus Salzen mittels Aluminiumoxydgels.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 1154, 1937.)

Die Vollständigkeit der Entfernbarkeit von F' durch Aluminiumoxydgel hängt von der Art des Kations ab. Das Verfahren eignet sich deshalb bei manchen natürlichen Wässern nicht. Das vorherige Enthärten des Wassers mit Zeolith beseitigt $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ nicht völlig. F'-Mengen unter $4 \cdot 10^{-6}$ gehen dann nicht in NaF über und lassen sich deshalb anschließend nicht durch Adsorption beseitigen. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Husung, E., **Adsorption von Gasen und Gasgemischen durch Spezialkohlen.** (Z. techn. Physik **17**, 289, 1936.)

Norit oder Kokosnußschalenkohle der I. G. wurde in einem Hochfrequenzofen entgast. O_2 wird aus einem Gasgemisch schon bei Zimmertemperatur adsorbiert. Zur Wiederentgasung ist höhere Temperatur nötig. Zur Adsorption von N_2 und Ar muß man zu Temperaturen zwischen —78° und —183° gehen. Durch Abpumpen lassen sich diese Gase wieder entfernen. R. E. Lg.

Roxburgh, D. B., und M. H. Power, **Ein einfacher Elektrodialysator.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **9**, 578, 1937.)

Beschreibung eines einfachen Elektrodialysators des Paulisystems, angelehnt an die Form von Bartell (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **8**, 247, 1936; Ref. Kolloid-Z. **79**, 121, 1937). Die Mittelkammer wird mittels Gummiverbindungen in die zylindrischen Endkammern eingeschoben. Zellophanmembranen. Pr.

Duclaux, J., und M. Amat, **Ultrafilter aus Karborund.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 315, 1937.)

Ultrafilter aus Kollodium werden von einer Reihe von Flüssigkeiten angegriffen, und ihr Aufbau ist noch recht unklar. Man kann sich von diesen Mängeln freie Ultrafilter herstellen, indem man auf ein Glassinterfilter nacheinander mehrere Suspensionen von Karborundpulver von abnehmender Korngröße gießt, die man durch fraktionierte Sedimentierung bereitet. P.M.

Bücherbesprechungen.

Grundriß der organischen Chemie. 15. Aufl., bearbeitet von Prof. Carl Naegeli, Priv.-Doz. an der Universität Zürich. 297 Seiten. (Leipzig 1938, Verlag von Georg Thieme.) Preis kart. RM 6.80.

Der „Grundriß der organischen Chemie" von C. Oppenheimer, ein früher sehr verbreitetes Buch, ist von C. Naegeli umgearbeitet und neu herausgegeben worden. Gegenüber der 14. Auflage ist als wesentlich Neues die Elektronenformulierung der organischen Verbindungen nach Lewis, Langmuir, Robinson und Ingold eingeführt worden. Nach Ansicht des Bearbeiters vermittelt die Theorie „einen recht weitgehenden Ausdruck der Reaktionsfähigkeit des Moleküls". Man kann aber über die Zweckmäßigkeit einfacher Elektronenformeln, insbesondere in einem Anfänger-Lehrbuch, geteilter Ansicht sein. Gestatten sie wirklich, die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen wenigstens qualitativ vorherzusehen oder lassen sie nur die nachträgliche Rekonstruktion der bereits bekannten Eigenschaften zu? Die Reaktionsgeschwindigkeit ist doch eine viel zu verwickelte Erscheinung, um durch die Oktett-Theorie oder durch Mesomerie eine allgemein gültige Deutung zu finden. Wenn man ferner weiß, wie schwierig es ist, dem Nichtchemiker, z. B. dem Mediziner, die tiefere Bedeutung der organischen Strukturformeln klar zu machen, so muß man befürchten, daß die Elektronenformeln leicht Verwirrung stiften können. Der Bearbeiter empfiehlt denn auch mit Recht dem Anfänger, diese theoretischen Kapitel zunächst zu überschlagen. Sieht man hiervon ab, so ist das Bestreben, den Grundriß auf den neuesten Stand der Forschung zu bringen, durchaus anerkennenswert. Auch die Enzymchemie findet eine zeitgemäße und verhältnismäßig ausführliche Darstellung. Langenbeck (Greifswald).

Cours de Chimie Industrielle, Bd. V, Organische Industrien. Von Prof. G. Dupont. (Paris 1938, Verlag Gauthier-Villars.) Preis: frs. 70.—.

Der vorliegende fünfte Band des von mir schon mehrfach als brauchbar anerkannten Lehrbuches bringt eine Fortsetzung der organischen Industrien und behandelt die Farb- und Gerbstoffe, die pharmazeutischen Produkte, die ätherischen Öle und Parfüms, die Harze, Terpentine und Kautschuk, Malerfarben und Firnisse, photographische Produkte.

Die Abfassung ist wiederum sehr klar und lehrhaft, wenn auch die neuesten Ergebnisse nicht überall Berücksichtigung gefunden haben. Eine Anzahl guter Abbildungen unterstützt das Verständnis. Das Register könnte vollständiger sein; so vermißte ich z. B. „Germanin", obwohl es im Text genannt ist. Die Ausstattung ist eine sehr vornehme. B. Rassow.

La synthese totale en Chimie Organique. Memoires de M. M. Wöhler, Gerhardt, M. Berthelot, Le Bel, van't Hoff, Jungfleisch, Ladenburg, Pasteur. Préface et commentaires par M. Marcel Delépine. 143 Seiten. (Paris 1937, Verlag Gauthier-Villars.) Preis frs. 21.—.

Dieses Buch gehört zu der Sammlung „Les Classiques de la découverte scientifique (Textes originaux de la langue francaise)". Es enthält demgemäß einige Originalarbeiten in französischer Sprache, die für die Totalsynthese organischer Verbindungen geschichtliche Bedeutung erlangt haben. Die Sammlung verfolgt wohl einen ähnlichen Zweck wie Ostwald's „Klassiker der exakten Naturwissenschaften", unterscheidet sich aber von diesen in mehrfacher Hinsicht. Während Ostwald in seinen Klassikern eine sprachliche Begrenzung nicht im Auge hatte, wird hier nur die französische Literatur berücksichtigt. So findet man Wöhler's Arbeit über die Harnstoffsynthese in der Übersetzung, die 1828 in den Ann. Chim. Physique erschien. Interessant ist der Gedanke, eine Anzahl von Abhandlungen in der ursprünglichen Fassung um eine größere Fragestellung zu gruppieren. Dadurch wird zweifellos ein lebendiges Bild der geschichtlichen Entwicklung vermittelt. Dem Band sind einige Forscher-Bildnisse beigegeben. Langenbeck (Greifswald)

Die Chemie des Moores mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren unter Bezugnahme auf die balneotherapeutische Verwendung des Moores. Von Dr. S. W. Souci. 214 Seiten mit 9 Abbildungen, 17 Tabellen und 1 Tafel. (Stuttgart 1938, Verlag von Ferdinand Enke.) Preis RM 15.60.

Die Arbeit bietet einen guten Überblick über den Stand der Humusforschung. Der größte Teil des Buches ist der Darstellung, den Eigenschaften und der quantitativen Bestimmung der Huminsäuren eingeräumt worden. Klar und sachlich hat der Verfasser die Fehler und Grenzen der verschiedenen präparativen und analytischen Methoden zur Isolierung und Bestimmung der Huminsäuren aufgezeigt. Die Zusammenstellung der besonders in den letzten Jahren von agrikulturchemischer und brennstoffchemischer Seite weiter entwickelten Verfahren zur Untersuchung der Humusstoffe und der mit diesen vergesellschafteten organischen Verbindungen wird nicht nur dem Moorforscher, sondern jedem Bodenkundler und auch dem Brennstoffchemiker gute Dienste leisten.

Der Autor hat sich die Aufgabe gestellt, auch auf Zusammenhänge zwischen der Natur der Humusstoffe und der Heilwirkung der Moorbäder hinzuweisen. Da hier aber kaum spezifische Beziehungen bekannt sind, kann das Buch im wesentlichen nur Anregungen zur Erforschung der physiologischen und medizinischen Wirkung der Humusstoffe geben. Vor allem scheinen die kolloiden Eigenschaften der Humusstoffe eine wesentliche Rolle bei der Heilung zu spielen.

Kurz und übersichtlich werden die Fragen der Entstehung der Humusstoffe und ihrer gegenseitigen begrifflichen Abgrenzung erörtert. Der Autor scheidet dabei reinlich zwischen gesicherten Tatsachen und hypothetischen Auffassungen. W. Laatsch.

Aus der Braunkohle. Von Konrad Piatscheck. 166 Seiten. Mit einem Bildnis des Verfassers. (Halle 1937, Verlag von Wilhelm Knapp.) Preis kart. RM 3.80, geb. RM 4.80.

Jedermann, der für Braunkohle und ihre wissenschaftliche und technische Entwicklung Interesse hat, wird gern das kleine Buch lesen, das von einem der ersten Pioniere des Braunkohlenbergbaues jetzt gewissermaßen als Rückblick auf sein vielgestaltiges und erfolgreiches Berufsleben erschienen ist.

Das kleine Buch, das mit einem Porträt des Verfassers geschmückt ist, sagt im Vorwort, früher sei oft geklagt worden, daß die kleine und größere Teilnahme des einzelnen am großen Geschehen einer industriellen Entwicklung verweht, und daß gerade die kommenden Gechlechter gern Einzelheiten aus dem persönlichen Erleben der alten Pioniere hören möchten. Das Erleben der einst mitschaffenden Menschen bleibt im wesentlichen verschlossen, wenn auch das große Geschehen durch Berichte und Denkschriften festgehalten wird.

Ein persönliches Erinnerungsstück sollen diese Aufzeichnungen sein für alte und junge Freunde und Arbeitskameraden dieses Industrieführers großen Formats.

Piatscheck hatte das Glück, die Braunkohlenindustrie vom kleinsten Ausmaß an kennen zu lernen und in die unerhörte Entwicklung seit den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts hineinzuwachsen und wesentlich an dieser Entwicklung fördernd teilzunehmen. Fast 40 Jahre hat er mitgewirkt, erst im Rheinischen Revier, dann in der Niederlausitz, später jahrzehntelang als Leiter der Anhaltischen Kohlenwerke.

In einem Anhang wird eine Reihe von wirtschaftlichen Aufsätzen, die in Tages- und Fachzeitschriften erschienen sind, wiedergegeben und eine kleine Lebensskizze mit Hinweis auf die Vorfahren, sowie ein Verzeichnis aller der Männer, die in der Braunkohlenindustrie als Techniker oder Kaufleute entscheidend mitgewirkt haben, gebracht. ...ff.

Untersuchungen über bituminöse Straßenbaustoffe, Band 5, Tätigkeitsbericht des technischen Untersuchungsamtes der Stadt Berlin. Forschungsarbeiten aus dem Straßenwesen. Von Dr. Paul Herrmann. Für die Forschungsgesellschaft für das Straßenwesen e. V. herausgegeben von Oberregierungsbaurat Otto Huber. 64 Seiten. (Berlin 1937, Volk und Reich Verlag.) Preis RM 3.60.

Das Heft enthält eine große Anzahl sehr sorgfältig durchgeführter Untersuchungen über die Konstruktionsgrundlagen schwerer bituminöser Decken (Teerbeton, Asphaltbeton, Hartgußasphalt); das sind Straßendecken, die für starke Beanspruchung bestimmt sind und bei denen zugleich das Rutschen der Fahrzeuge vermieden werden soll.

Da bei der Herstellung solcher Decken Teer und Asphalt vielfach in kolloider Verteilung verwendet werden, haben die mitgeteilten Verfahrensarten und Ergebnisse auch für die Leser dieser Zeitschrift nicht unbeträchtliches Interesse. Handelt es sich doch um ein technisch sehr wichtiges Teilgebiet der Kolloidchemie. Einige Abbildungen führen den Eindruck vor Augen, den Straßen mit Synthoporit-Gußasphalt, Lavalit-Gußasphalt und Asphaltgrobbeton machen.

B. Rassow.

Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Ausführung und Reaktionsbilder. Von Gerhard Kramer. Mit einem Vorwort von W. Böttger. 36 S., 8 Kunstdrucktafeln. (Leipzig 1937, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis kart. RM 5.60.

Das im Laboratorium von W. Böttger entstandene, von diesem betreute und mit einem Vorwort begleitete kleine Werk wird allenthalben sehr willkommen sein. Wohl sind in der neuen anorganisch-analytischen Literatur die Ionen-Mikronachweise bisher keineswegs vernachlässigt worden, wohl hat überdies W. Geilmann 1934 seinen ausgezeichneten Bilderatlas herausgegeben; doch liegt das Hauptgewicht des letzteren in der reichen Fülle vorzüglicher Phototafeln, die nur jeweils durch kurze Notizen über die Durchführung der einzelnen Kristallisationen erläutert werden.

Kramer's Büchlein trifft aus der Vielzahl verfügbarer Nachweisreaktionen eine beschränkte Auswahl solcher, die nach Treffsicherheit, Störungsfreiheit und charakteristischer Kristallmorphologie analytisch besonders verwertbar sind, einmal zu Einzelnachweisen, vor allem aber auch zum gleichzeitigen Nachweis verwandter Ionen in der gleichen Probe. Von etwa 40 Reaktionen wird die Ausführung knapp, aber erschöpfend nach Konzentrationsbedingungen, Empfindlichkeitsgrenzen usw. unter Benutzung möglichst einfacher Geräte beschrieben und durch ganz ausgezeichnete Mikrophotographien illustriert.

Der mit der Materie vertraute Leser wird dem gediegenen Text manche wertvolle Erfahrung entnehmen; der Fernerstehende wird durch Wort und Bild an Mikronachweisen interessiert werden, und für den Chemiestudierenden läßt sich keine bessere Anleitung wünschen als dies famose, nach äußerem Umfang und Preis gleichermaßen wohlproportionierte Büchlein. Heinrich Menzel (Dresden).

Elsner's Farbenchemiker-Jahrbuch 1938. Herausgegeben von Hans Hadert. 214 Seiten. (Berlin 1938, Otto Elsner.) Preis RM 5.50.

Das handliche Büchlein wendet sich an die Körperfarben herstellende und verarbeitende Industrie. Es ist im wesentlichen eine Zusammenstellung von Tabellen, die in den letzten Jahren in der Fachpresse erschienen sind. Einige Beispiele der in alphabetischer Reihenfolge angeordneten Abschnitte zeigen den Reichtum des Gebotenen, das jedoch nicht durchweg gleichwertig ist: Aquarellfarben, Brechungsvermögen, Bronzeglanzfarben, Fanalfarben, Farblackbildung, Graphische Farben, Gummipigmente, Haftfestigkeit, Holzbeizen, Korngröße, Netzmittel, Quellung, Sedimentation, Siebrückstände, Sublimieren usw. In die neuzeitliche Dispergiertechnik gibt der erste Abschnitt eine gute, durch Skizzen und Abbildungen ergänzte Einführung. Die Ausstattung ist gut. Wagner (Stuttgart).

Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse. Von Dr.-Ing. Franz Krczil. XXXI, und 726 Seiten mit 4 Abbildungen. (Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft mbH.) Preis brosch. RM 38.—; geb. RM 40.—.

Trotz der reichen Literatur über die Herstellung und Verwendung adsorbierender Stoffe ist es zu begrüßen, daß Verfasser die technischen Adsorptionsstoffe vom Gesichtspunkt ihrer Verwendung in der Kontaktkatalyse kritisch gesichtet in zusammenfassender Darstellung bringt. So ist die Monographie über das im Titel Gesagte weit hinausgewachsen und zu einer Monographie der Kontaktkatalyse geworden. Da Verfasser sich nicht nur damit begnügt, das von anderer Seite Gewonnene darzustellen, sondern darüber hinaus die Unzahl der einzelnen Betrachtungen kritisch ordnet, die leitenden Gesichtspunkte herausarbeitet und mit seinen eigenen reichen Erfahrungen kritisch sichtet, ist ein ganz hervorragendes Handbuch entstanden, das seinen Platz in der Technik erobern wird.

Was die Einteilung des umfangreichen Buches anlangt, so mögen hierzu einige kurze Andeutungen genügen: Nach einer Einleitung mit allgemeinen Bemerkungen zur Theorie der Kontaktkatalyse und über Kontaktträger, Mehrstufenkatalysatoren und Kontaktgifte beschreibt der Verfasser in seinem 1. Teil die Herstellung oberflächenaktiver Kontakte, die er in Einstoffkontakte, Zweistoffkontakte und Mehrstoffkontakte einteilt.

Der 2. Teil bringt dann die Anwendung technischer Adsorptionsstoffe bei katalytischen Prozessen in der anorganischen Chemie, nämlich bei Synthesen, Oxydationen, Reduktionen und Zersetzungen.

Der 3. Teil bringt bei gleicher Unterteilung die Anwendung technischer Adsorptionsstoffe bei katalytischen Prozessen in der organischen Chemie.

Auf die sehr lesenswerten Ausführungen in den Unterabschnitten Hydrierungen, Polymerisationen und Kondensationen, sowie Spaltreaktionen sei besonders hingewiesen. J. Reitstötter (Berlin).

Die Methode der Physik. Von Hugo Dingler. 424 Seiten. (München 1938, Ernst Reinhardt.) Preis brosch. RM 11.—, Leinen RM 13.—.

Wir dürfen dem Verfasser für sein Werk aufrichtig dankbar sein, faßt er doch hier alle seine in jahrzehntelanger Arbeit gesammelten Erkenntnisse über die der Physik zugrunde liegende Methodik in erschöpfender und klarer Weise zusammen; schafft er doch damit für das vom einzelnen Forscher bisher nur instinktiv als richtig erkannte Vorgehen die sichere wissenschaftliche Grundlage. Gerade jetzt, wo es gilt, die physikalischen Theorien von dem sie überwuchernden Gestrüpp positivistischer Gedankengänge zu befreien und ihren Inhalt an wirklicher physikalischer Erkenntnis klarzustellen, kommt dieses Werk wie gerufen und gibt uns klare methodische Richtlinien für jene schwierige Arbeit. Jedem Naturwissenschaftler, der sich über die erkenntniskritische Stellung seines Spezialfaches im Rahmen unseres Wissens Gedanken macht, wird dieses Buch ein zuverlässiger und unbestechlicher Führer sein. Es verdient die größte Verbreitung. Teichmann.

Forschung und Prüfung. 50 Jahre Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Herausgegeben von Prof. Dr. J. Stark, Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. VII und 309 Seiten, 12 Bildnisse, 11 Abbildungen. Gr.-8°. (Verlag S. Hirzel, Leipzig.) Preis kart. RM 10.—, in Ganzl. geb. RM 12.—.

Dieser Bericht des Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über deren Prüftätigkeit und Forschungsarbeit in den 50 Jahren ihres Bestehens stellt ein für die Geschichte der Physik in Deutschland einzigartiges Dokument dar. Wir gewinnen einen lebendigen Eindruck von der Entwicklung jener Anstalt aus bescheidenen Anfängen zu ihrer heutigen Bedeutung und Größe. Besonders wertvoll sind die mit ausgezeichneten Bildnissen geschmückten biographischen Notizen über die sechs Präsidenten der PTR. Sehr aufschlußreich ist auch die umfangreiche Liste der wissenschaftlichen Mitarbeiter und Gäste, die die Namen vieler hervorragender Forscher enthält. Aber nicht nur Rechenschaft über die Tätigkeit in der Vergangenheit legt dieser Bericht ab, er rollt auch die Probleme auf, an deren Lösung in nächster Zukunft herangegangen werden soll und für deren Durchführung uns die zielbewußte Persönlichkeit ihres derzeitigen Präsidenten die beste Gewähr ist. Diese Jubiläumsschrift unserer PTR. darf in der Bücherei keines Naturwissenschaftlers fehlen. Teichmann.

Die Entdeckung des Wellenbegriffes. Von Karl Uller. 107 Seiten mit 3 Abbildungen. (Würzburg 1937, Verlag Konrad Triltsch.) Preis RM 5.80, geb. RM 7.50.

Das Büchlein stellt eine zusammenfassende Darstellung der jahrzehntelangen Bemühungen des Verfassers um die Begründung einer Wellen-Kinematik dar, die den Begriff der Welle nicht dem allgemeinen Feldbegriff unterordnet und sie als eine selbständige Erscheinungsform jenem gegenüberstellt. Die eigenartigen Gedankengänge des Verfassers entbehren insofern nicht des Interesses, als er unter anderem auch anstrebt, Klarheit in den bekannten Dualismus Welle—Korpuskel, wie er in der Wellenmechanik zum Ausdruck kommt, zu schaffen. Es erscheint dem Referenten jedoch zweifelhaft, ob der vorgeschlagenen Formulierung ein größerer physikalischer Wirklichkeitswert zuzuschreiben ist, als den bisher üblichen, weil nämlich von vornherein eine komplexe Wellenphase in die Betrachtungen eingeführt wird, und wir bekanntlich das Auftreten der imaginären Einheit in physikalischen Rechnungen stets als ein Signal dafür auffassen müssen, daß wir das betreffende physikalische Geschehen noch nicht richtig verstanden haben. Für alle die, welche sich um einen Ausweg aus dem durch den Dualismus Welle—Korpuskel geschaffenen Zwiespalt bemühen, dürfte die Lektüre dieses Buches von Interesse sein. Teichmann.

Aluminium-Taschenbuch. 8. Auflage. 377 Seiten. (Berlin 1937, Verlag Aluminium-Zentrale, Abt. Literarisches Büro.) Preis RM 2.50.

Das Aluminium-Taschenbuch hat sich in wenigen Jahren eine Sonderstellung als unentbehrlicher Ratgeber für alle Leichtmetallinteressenten erworben. Mit der 8. Auflage hat das Buch eine Verbreitung von 86000 Exemplaren erreicht, so daß es überflüssig erscheint, auf seine Bedeutung hinzuweisen. Auch in der vorliegenden Auflage haben Bearbeiter und Herausgeber, in gewohnter Weise, den neuesten Stand der Forschung und Technik berücksichtigt. Einige Abschnitte wurden vervollständigt. Das Kapitel über Elektrotechnik erfuhr eine gründliche Überarbeitung, der Abschnitt „Elektromaschinen und Elektroapparate" eine vollständige Neubearbeitung. Hervorgehoben sei die Aufnahme der 1937 erschienenen Normenblätter DIN 1712 und DIN 1713 betreffend Aluminium und Aluminium-Legierungen. Mit dem übrigen reichen Inhalt erweist sich die neue Auflage wieder als das neuzeitliche Nachschlagewerk, das das Aluminium-Taschenbuch von jeher gewesen ist. A. Jenny.

Abridged scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Volume 18. 236 Seiten mit 94 Abbildungen. (Rochester, N.Y., 1938, Eastman Kodak Company.)

Belichtet man bei —80°, so ist das latente Bild schwächer als nach einer Belichtung bei gewöhnlicher Temperatur. Das deutet S. E. Sheppard durch Regression: Das entstandene Br_2 verschwindet langsamer durch Diffusion und kann sich so leichter mit dem Silberkeim wieder vereinigen. Nach Ansicht des Berichterstatters könnte auch noch eine Behinderung der Rekristallisation des Ag zum kristallinen Keim hinzukommen. — Auch bei der Wirkung von α-Teilchen auf die photographische Platte findet Sheppard die von J. Eggert angenommene Temperatur-Unabhängigkeit dann nicht, wenn er bei sehr tiefen Temperaturen arbeitet.

Das latente Bild wird von J. H. Webb vom Standpunkt des Quanten-Modells der Kristalle behandelt.

Unter den 35 Arbeiten des Kodak-Forschungsinstituts findet sich auch: Die Bestimmung der basischen Aminosäuren der Gelatine durch Titration mit Eisessig (J. Russell und A. E. Cameron). Ein physikalischer Test für Zellulosefilme (S. S. Sheppard, P. T. Newsome und S. S. Sweet). Ein Instrument zur Messung der Körnigkeit photographischer Schichten (E. M. Lowry). Gepreßte Schaumgelatine (S. S. Sheppard und J. H. Hudson). Für

die Empfindlichkeitssteigerung durch die Schwefelkörper der Gelatine bringt Sheppard eine Stütze für die 1931 ausgesprochene Vermutung: Sie sollen auch durch Inaktivierung von Hemmungskörpern wirksam sein. R. E. Liesegang.

Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Wärme auf die Baumwolle. Von Dr. H. Haas. 78 Seiten mit 17 Abbildungen. (Würzburg 1937, Verlag Konrad Triltsch.)

Die in den mikroskopischen Bildern erkennbaren Veränderungen der Faser durch Wärmeeinwirkung sind Folgen von schon lange vorher eingetretenen Veränderungen im kleineren Gebiet. Anscheinend wird bei höheren Temperaturen die Hydrolyse von Oxydationen begleitet. Die Viskositätsabnahme der aus den geschädigten Fasern hergestellten Lösungen weisen auf eine Verkürzung der Glukoseketten hin. Zugleich steigt das Reduktionsvermögen und die Laugenlöslichkeit. Bei den wärmebehandelten Garnen sinken die Dehnbarkeit und Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen aus unbekannter Ursache in gleichem Maße. Auch die Luftfeuchtigkeit wird langsamer aufgenommen. R. E. Lg.

Patent-Teil.

Zur Frage des Österreichischen Patentrechts.

Von Rechtsanwalt Dr. Walther Skaupy (Berlin).

(Eingegangen am 13. April 1938.)

Durch die Wiedervereinigung Österreichs mit dem Reich ergeben sich auf dem Gebiete des Rechts eine Anzahl Probleme, die angesichts der teilweise erheblichen Verschiedenheit der Rechtsentwicklung in den beiden Staaten nicht schnell und leicht zu lösen sein werden und den deutschen Gesetzgeber bei der Durchführung der Rechtsvereinheitlichung vor umfangreiche Aufgaben stellen werden. Die Rechtsangleichung auf dem Gebiete des Patentwesens wird notwendigerweise eine längere Übergangsperiode bedingen, so daß eine Betrachtung der Besonderheiten des österreichischen Patentrechts recht lohnend ist.

Das österreichische Patentgesetz, das bereits aus dem Jahre 1897 stammt, ist jetzt im wesentlichen in der durch verschiedene Novellen abgeänderten Fassung vom 23. September 1925 in Geltung. Das sprachlich sehr klare und ausgezeichnete Gesetz ist, besonders bei den formellen Bestimmungen, sehr eingehend und daher erheblich umfangreicher als das deutsche Gesetz: es zählt 124 Paragraphen. Abgesehen von dieser rein äußeren Verschiedenheit kann man aber sagen, daß die Rechtsangleichung im Patentrecht schon bei dem jetzigen Rechtszustand bis zu einem erheblichen Grade verwirklicht ist, was eine Folge der vielfachen Anlehnung des österreichischen Gesetzgebers an die deutschen Gesetze ist. Zunächst herrscht in beiden Rechtsordnungen im Gegensatz zu den romanischen Ländern das Prüfungssystem. Schon hieraus ergeben sich notwendigerweise eine Reihe von Übereinstimmungen, die sich besonders im Anmeldungs- und Prüfungsverfahren zeigen, wo auch im einzelnen die Regelung beider Gesetze sehr ähnlich ist. Weiterhin sind aber auch die Vorschriften über den Gegenstand des Patentschutzes, die Arten der Patente, die Wirkung des Schutzrechts u. a. m. sehr ähnlich und teilweise fast übereinstimmend. Auch ist in § 4 des österreichischen Gesetzes bereits der Erfindergrundsatz niedergelegt, der in das deutsche Recht erst mit dem Gesetz vom 5. Mai 1936 seine Aufnahme fand. Gegenüber diesen Ähnlichkeiten und Übereinstimmungen finden sich aber auf der anderen Seite im österreichischen Patentrecht zahlreiche und auch erhebliche Abweichungen, und zwar in erster Linie hinsichtlich der Diensterfindung, der Dauer der Patente, der Wirkung des Patentregisters, des Lizenzrechts sowie einer Reihe anderer Vorschriften, namentlich solcher formellen Inhalts. Es sollen im folgenden einige der wesentlichsten und der den Erfinder am meisten interessierenden dieser Besonderheiten behandelt werden.

Was die Möglichkeit des Patentschutzes anbelangt, so sind die Einschränkungen in § 2 öst. PG. im wesentlichen dieselben wie im deutschen Recht. Etwas weitergehend, aber praktisch von geringer Bedeutung ist der Ausschluß von der Patentierung bei Erfindungen, „deren Zweck oder Gebrauch gesetzwidrig, unsittlich oder gesundheitsschädlich ist, oder offenbar auf eine Irreführung der Bevölkerung abzielen"; das deutsche Recht kennt hier nur das Verbot sittenwidriger und in der Verwertung gesetzwidriger Erfindungen, womit wohl in der Regel auch alle unerwünschten Patentierungen ausgeschlossen werden können. Patentschutz ist ferner nicht möglich für Erfindungen, deren Gegenstand einem Monopolsrechte des Bundes vorbehalten ist, also auf den Gebieten der Schieß- und Sprengmittel, des Tabaks und des Kochsalzes. Weiterhin schließt das österreichische Gesetz Patente aus für Erfindungen von Nahrungs- und Genußmitteln für Menschen, Heil- und Desinfektionsmitteln sowie von Stoffen, die auf chemischem Wege hergestellt werden, soweit nicht ein bestimmtes technisches Verfahren in Betracht kommt (§ 2, Nr. 4, öst. PG.). Bei der ersten Kategorie geht das österreichische Recht offensichtlich weiter als das deutsche, wenn es auch Desinfektionsmittel vom Patentschutz ausschließt. Hierbei ist es gleichgültig, ob diese Mittel in Verbindung mit dem menschlichen Körper gebracht werden oder nicht (vgl. Friebel-Pulitzer, Das öst. Patentgesetz, 1936, 77). Das deutsche Gesetz erwähnt die Desinfektionsmittel überhaupt nicht, so daß hier Patente zulässig sind. Es wird jedoch mehrfach die Ansicht vertreten, daß hier der deutsche Begriff „Arzneimittel" auch mindestens teilweise auf Desinfektionsmittel auszudehnen sei, was jedoch sehr streitig ist (vgl. Pietzker, Komm. z. PG. 1929, Anm. 137 zu § 1). Im einzelnen werden sich hier naturgemäß viele Grenzfälle ergeben, so daß sich eine allgemeine Regel nicht aufstellen läßt; alle diese Zweifel treten im österreichischen Recht nicht auf. Was die zweite Kategorie der chemischen Stoffe anbelangt, so entsprechen sich hier die Bestimmungen. Die österreichischen Patentbehörden haben sich hier

in ähnlicher Weise mit den notwendigerweise häufigen Grenzfällen, insbesondere bei Legierungen, Mischungen und Lösungen, zu beschäftigen gehabt. Was die hier besonders interessierenden Lösungen chemischer Stoffe anbelangt, so werden solche durch Sachpatent für schutzfähig gehalten, wenn sie besondere Vorteile und die nötige Bestimmtheit aufweisen. Dann ist aber die Lösung, nicht der gelöste Stoff geschützt. Emulsionen und kolloide Lösungen werden nur für schützbar angesehen, wenn sie auf anderem als chemischem Wege hergestellt sind und die erforderliche Bestimmtheit aufweisen (vgl. Friebel-Pulitzer, Anm. E, V6 zu § 2 öst. PG.).

Auch die Anforderungen an die „Neuheit" des Patents sind, wie oben erwähnt, im österreichischen Recht sehr ähnlich wie im deutschen. In der Frage der offenkundigen Vorbenutzung ergeben sich allerdings gewisse Verschiedenheiten. Nach § 3, Abs. 1, Nr. 2 öst. PG., fehlt die Neuheit, wenn die Erfindung „im Inlande so offenkundig benützt, öffentlich zur Schau gestellt oder vorgeführt wurde, daß danach die Benützung durch Sachverständige möglich erscheint". Im Gegensatz hierzu ist im deutschen Recht (§ 2 PG.) nur von der offenkundigen Benutzung, nicht von der öffentlichen Schaustellung und Vorführung die Rede. Nebensächlich ist mithin nach österreichischem Recht, ob die Zurschaustellung gleichzeitig mit einem Feilhalten verbunden ist. Auch wenn diese auf wissenschaftlichen oder privaten Ausstellungen erfolgt, kann sie neuheitsschädlich wirken, sofern sie nur öffentlich erfolgt (vgl. Friebel-Pulitzer, a. a. O., S. 98). Hingegen sind unter „Benutzen" im deutschen Recht die Tätigkeiten nach § 6 PG. zu verstehen, also das Herstellen, In-den-Verkehr-Bringen, Feilhalten und Gebrauchen. Diese Begriffe werden allerdings weit ausgelegt und die Schaustellung auf gewerblichen Ausstellungen wird allgemein, auch wenn ein Feilhalten nicht vorliegt, als neuheitsschädlich betrachtet, weil darin ein „In-den-Verkehr-Bringen" liegen soll. Daraus folgt aber, daß Zurschaustellung in Museen und in wissenschaftlichen Ausstellungen nicht als Vorbenutzung anzusehen sind, da der Erfindungsgegenstand nicht in den Verkehr gebracht wird (vgl. RG. in GRUR. 1925, 159; Krausse, Patentgesetz, Anm. 5d zu § 2). Nach österreichischem Recht empfiehlt sich also bei jeder Art von Ausstellungen und Vorführungen die größte Vorsicht, da diese, sobald sie vor einem weiteren, von vornherein nicht bestimmten Personenkreis erfolgen, neuheitsschädlich wirken. Im deutschen Recht sind die Anforderungen nicht so weitgehend, immerhin empfiehlt sich auch hier Vorsicht, da die Möglichkeit einer weiteren Auslegung des § 2 besteht.

Neben dem Hauptpatent und dem Zusatzpatent kennt das österreichische Recht auch den Begriff des abhängigen Patents. Während nach deutschem Recht nur die Gerichte und nicht das Patentamt die Abhängigkeit feststellen (vgl. Krausse, PG., Anm. 3, IV zu § 6), ist nach § 4, Abs. 3 öst. PG., die Regelung eine ganz andere. Setzt hiernach die gewerbliche Verwendung einer zur Patentierung angemeldeten Erfindung die vollständige oder teilweise Benützung einer bereits patentierten Erfindung voraus, so ist das angemeldete Patent auf Antrag des Inhabers des früher erteilten Patents mit dem Beisatze zu erteilen, daß es von diesem abhängig sei; dieser Beisatz ist auch in die Kundmachung über die Erteilung des Patents und in die Patenturkunde aufzunehmen. Der Inhaber des früheren Patents hat diesen Antrag nach § 58, Abs. 5 öst. PG., innerhalb der Einspruchsfrist, die von der Bekanntmachung an läuft, zu stellen. Die Abhängigerklärung erfolgt also durch das Patentamt im Rahmen des Erteilungsverfahrens. Ist dieser Antrag versäumt worden, so kann der Inhaber des früher erteilten Patents nach § 30, öst. PG., auch noch später einen solchen bei dem Patentamt stellen, über welchen dann in dem für den Anfechtungsprozeß (Nichtigkeitsklagen usw.) vorgesehenen Verfahren entschieden wird.

Sehr eingehende Bestimmungen trifft das österreichische Patentgesetz in seiner jetzigen Fassung (vgl. §§ 5a—5o) über die Erfindungen von Dienstnehmern. Grundsätzlich hat nach § 5a der Dienstnehmer auch während des Dienstverhältnisses den Anspruch auf Erteilung des Patents, wenn nicht durch Vertrag etwas anderes bestimmt ist oder ein öffentlich-rechtliches Verhältnis vorliegt, bei dem der Dienstgeber ohne weiteres die Diensterfindung zur Gänze oder ein Benützungsrecht an ihr in Anspruch nehmen kann (§ 5b, Abs. 2). Für private Dienstverhältnisse bestimmt § 5b, Abs. 1, daß Vereinbarungen, wonach künftige Erfindungen des Dienstnehmers dem Dienstgeber gehören sollen bzw. ein Benützungsrecht an ihnen eingeräumt werden soll, nur dann rechtliche Wirkung haben, wenn sie in schriftlicher Form niedergelegt sind — wozu auch ein Kollektivvertrag genügt — und sich auf eine „Diensterfindung" beziehen. Eine solche liegt nach Abs. 3 dann vor, wenn sie ihrem Gegenstande nach in das Arbeitsgebiet desjenigen Unternehmens fällt, in welchem der Dienstnehmer tätig ist, und wenn a) entweder die Tätigkeit, die zu der Erfindung geführt hat, zu den dienstlichen Obliegenheiten des Dienstnehmers gehört, oder b) wenn die Anregung zu der Erfindung aus der Tätigkeit in dem Unternehmen stammte, oder c) das Zustandekommen der Erfindung durch die Benützung der Erfahrungen und Hilfsmittel des Unternehmens wesentlich erleichtert worden ist. Weiterhin findet sich in den Vorschriften eine eingehende Regelung über die dem Erfinder zu zahlende Vergütung, auf die der Dienstnehmer in jedem Falle einen Anspruch hat (§ 5c). In jeder Hinsicht werden hier die Interessen der Beteiligten, insbesondere der Erfinder, berücksichtigt (§§ 5d ff.). Bei späterer wesentlicher Veränderung der Verhältnisse kann die Vergütung sogar nach billigem Ermessen geändert werden, wobei jedoch irgendeine Rückerstattung von Leistungen durch den Dienstnehmer ausgeschlossen ist (§ 5e). Diesen eingehenden Vorschriften hat das deutsche Erfinderrecht bisher noch immer keine gesetzliche Regelung gegenüberzustellen. Es ist daher wohl möglich, daß die künftig zu erlassenden Bestimmungen von dem österreichischen Recht beeinflußt werden, so daß jedem Interessierten das Studium dieser Vorschriften empfohlen werden kann.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zum deutschen Recht besteht in der Regelung über die Dauer des Patents: diese beträgt zwar auch 18 Jahre, beginnt aber erst mit dem Tage der Bekanntmachung der angemeldeten Erfindung im Patentblatt (vgl. § 14, öst. PG.), also nicht schon mit dem auf die Anmeldung folgenden Tage. Da sich bekanntlich das Erteilungsverfahren häufig durch eine Anzahl Jahre hinzieht, können sich hier sehr verschiedene Laufzeiten der Patente ergeben.

Ganz verschieden ist weiterhin die Bedeutung des österreichischen Patentregisters im Vergleich zu der deutschen Patentrolle. Während die Patentrolle

lediglich eine Legitimationswirkung hat und auf das materielle Recht ohne Einfluß ist, kann man das österreichische Patentregister als grundbuchähnlich bezeichnen. Abgesehen von der ursprünglichen Erteilung des Rechtes durch das Patent können sonst sowohl das Patentrecht, das Pfandrecht hieran sowie die sonstigen dinglichen Rechte an Patentrechten mit dinglicher Wirkung gegenüber Dritten nur durch die Eintragung in das Register erworben werden (vgl. § 23, öst. PG.). Die Eintragung begründet erst die Existenz dieser Rechte (vgl. Friebel-Pulitzer, S. 342ff.). Das Register wird von dem Publizitätsgrundsatz beherrscht: der Rechtserwerb wird durch die Eintragung gesichert und der gute Glaube des auf das Register Vertrauenden wird geschützt. Wichtig ist dies besonders für das Lizenzrecht. Ist ein solches nicht eingetragen, so kann es lediglich zwischen den Beteiligten obligatorische Wirkung haben, wirkt jedoch erst mit der Eintragung — dann aber in jedem Falle — als dingliches Recht (vgl. Adler-Reik, öst. PG., Anm. 1 zu § 23, II).

Was die sehr umfangreichen formellen Bestimmungen des österreichischen Patentrechts anbelangt, so sollen dem gegebenen Rahmen entsprechend nur die wesentlichsten Unterschiede zum deutschen Recht behandelt werden. Das Erteilungsverfahren ist, wie schon erwähnt, sehr ähnlich. Ein auffälliger Unterschied ist es, daß die Frist für Einsprüche gegen bekanntgemachte Anmeldungen in Österreich nur zwei Monate beträgt (§ 58), während sie in Deutschland auf Grund des § 32 des neuen Patentgesetzes jetzt drei Monate beträgt.

Entsprechend dem deutschen Verfahren zwecks Nichtigerklärung und Zurücknahme des Patents gibt es im österreichischen Patentgesetz das Anfechtungsverfahren (§§ 67ff.), das bei Rücknahme, Nichtigerklärung und Aberkennung von Patenten in die Wege geleitet werden kann, wozu gleichfalls ein Antrag bei dem Patentamt zu stellen ist. Gegen die Entscheidung des Patentamts ist ebenfalls die Berufung zulässig. Diese geht aber nicht, wie nach deutschem Recht, an das höchste ordentliche Gericht, sondern vielmehr an den eigens als Berufungsinstanz gegen Endentscheidungen der Nichtigkeitsabteilungen des Patentamts bestellten Patentgerichtshof (vgl. §§ 87, 41ff.). Dieser ist, im Gegensatz zu dem deutschen Reichsgericht, sowohl mit rechtskundigen wie fachtechnischen Mitgliedern besetzt (§ 41). Vor ihm können neben Rechtsanwälten auch Patentanwälte selbständig als Parteienvertreter auftreten (§ 43).

Was nun die Überleitung des österreichischen Patentwesens anbelangt, so sind irgendwelche Bestimmungen hierüber zur Zeit der Abfassung dieser Zeilen noch nicht erlassen. Man wird sich wahrscheinlich hierbei an verschiedene Vorbilder anlehnen können, die von den Gebietsveränderungen nach dem Weltkriege her bekannt sind. Jedenfalls ist mit einer längeren Übergangsperiode zu rechnen, da man es hinsichtlich der erteilten Patente bei dem bisherigen Rechtszustand lassen wird.

Die neuere Kunststoffchemie im Lichte der Kolloidforschung.

(An Hand der neuesten Patentliteratur.) (Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Von H. Vogl.

(Aus dem II. Chem. Universitätslaboratorium in Wien).

In der letzten Zeit sind sehr viele zusammenfassende Arbeiten über Kunststoffe erschienen, in welchen auch kolloidchemische Betrachtungen angestellt wurden. Doch waren dabei Darstellungen, in denen auf der Grundlage der Theorie der Kolloidforschung die Praxis der Synthese und Anwendung von Kunststoffen zusammenfassend gebracht wurde, selten zu finden. In diesem Referate nun soll nach einem kurzen Überblick über jene neueren Theorien der Kolloidforschung, die auf Kunststofffragen Bezug haben, an Hand von Beispielen aus der Patentliteratur gezeigt werden, wie groß der Anteil ist, den kolloide Vorgänge und aus der Kolloidforschung abgeleitete Gesetzmäßigkeiten in dem großen Gebiet der praktischen Kunststoffchemie einnehmen.

Scheiber[1]) sagt: „Kunststoffe sind feste, kolloide Lösungen, bei denen die eingelagerte kolloide Phase kettenartige Struktur hat". D. h.: Wir haben es hier mit Stoffen zu tun, deren Zustand sowohl in flüssiger wie in fester Phase nach vielen Richtungen hin nur vom Standpunkt der Kolloidforschung aus betrachtet werden kann. Es besteht daher auch eine äußerst enge, wechselseitige Verbindung zwischen Kunststoffchemie und Kolloidforschung in dem Sinne, daß praktische Ergebnisse der ersteren die theoretischen Grundlagen der Kolloidforschung einerseits und Gesetzmäßigkeiten aus Kolloidchemie und Kolloidphysik die Entwicklung der Kunststoffchemie anderseits befruchten.

Kolloide Körper müssen die meisten Kunststoffe deswegen sein, weil sie neben bedeutender chemischer Widerstandsfähigkeit vor allem entsprechende Plastizität aufweisen müssen, um für die verschiedenartigsten Zwecke verformt werden zu können. Das Gebiet der plastischen und elastischen Zustände ist aber nun das Übergangsgebiet von der festen in die flüssige Phase und ein solches, sogenanntes „Erweichungsintervall" von entsprechender Größe weisen nur Stoffe kolloiden Zustandes auf. Bei ihnen ist der Übergang fest-flüssig nicht momentan, sondern über ein mehr oder weniger großes Intervall ausgedehnt und kontinuierlich. Allerdings gewinnen in neuester Zeit auch die nichtplastischen, unschmelzbaren und unlöslichen Kunststoffe (z. B. Gießharze) an Bedeutung.

Was ist zur Darstellung der Kunststoffe vom kolloidchemischen Standpunkt aus zu sagen? Nach Scheiber[1]) gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten von Kunststoffsynthesen. Die „rationelle" und die „reguläre" Synthese. Die „rationelle" Synthese geht von hochpolymeren Naturstoffen aus und schafft die disperse Phase durch teilweisen Abbau derselben. Dieser Abbau kann entweder chemisch durchgeführt werden (Chlorierung usw.), was hier nicht besprochen

[1]) Scheiber, Angew. Chem. **48**, 302.

werden soll, oder aber der Abbau wird mechanisch durchgeführt und dabei finden zur Molekelverkleinerung bzw. zur Viskositätsverminderung die von der Erzeugung kolloider Dispersionen her bekannten Kolloidmühlen Verwendung.

Ein Beispiel dafür bietet ein englisches Patent, nach welchem die Viskosität von Chlorkautschuklösungen dergestalt reduziert wird, daß die Chlorkautschuklösung einer starken mechanischen Bewegung unterworfen wird, indem man sie durch Kolloidmühlen schickt. Die Viskosität der Lösung kann vor dieser Behandlung durch Belichten oder Altern bereits herabgesetzt sein[2]). Hier wie in einem folgenden amerikanischen Patent wird diese Methode allerdings nur neben der Hauptsynthese angewandt, um förmlich den Vorgang der Schaffung disperser Phase noch zu unterstützen. Das Kondensationsprodukt von Phenol, Harnstoff und 40proz. Formaldehyd wird im Vakuum konzentriert und unter Zusatz von gleicher Menge Holzmehl in der Kugelmühle vermahlen, wobei als weiterer Zusatz noch Asbestfasern und Plastifikatoren verwendet werden können[3]).

Die Darstellung der Kunststoffe.

In dem eben zitierten Patent wird im übrigen in der Hauptsache der Weg der regulären Synthese beschritten, die von größerer Bedeutung ist als die rationelle. Dabei gelangt man von niedermolekularen Ausgangsstoffen durch Kondensation oder Polymerisation zu den hochpolymeren Kunststoffen. Der Prozeß der Kondensation vom Typus der Phenolformaldehydharze ist im wesentlichen nur mit rein chemischen Erscheinungen verbunden. Anders liegen die Verhältnisse bei den Polymerisationsreaktionen. Hier spielen neben rein chemischen Tatsachen, wie Vorhandensein aktiver Doppelbindungen usw. auch noch Fragen der Kolloidchemie und im weiteren Sinne des Wortes der Dispersoidchemie eine Rolle.

So ist vor allem der Mechanismus vieler Polymerisationsbeschleuniger rein chemisch nicht zu deuten. Ein Beweis dafür mag die Tatsache sein, daß trotz der beschleunigenden Wirkung oxydierender Stoffe und der stabilisierenden Wirkung reduzierender Substanzen im Gegensatz dazu Forschungen an Vinylchlorid gezeigt haben, daß HNO_3 konz. stabilisierend wirkt und Zn beschleunigend. Ist in obigem Falle die Wirkung nur schwer erkennbar, so kann die polymerisationsbeschleunigende Wirkung von Netzmitteln unschwer auf kolloidchemische Faktoren zurückgeführt werden. Sie wirken nämlich um so beschleunigender, je größer auch ihre Fähigkeit, die Oberflächenspannung herabzusetzen, ist. Das zeigt aber schon, daß neben der Natur der Ausgangsstoffe, den thermischen und den Druckbedingungen und den Katalysatoren auch die Art der Dispersion für den Verlauf der Polymerisation eine bedeutsame Rolle spielt. So ist der Ablauf der Reaktion ein rascherer, wenn man ihn in Emulsion statt in Substanz vor sich gehen läßt. Balandine Beresan, Dobromyssowa, Dogatkin[4]) zeigten, daß Dimethylbutadien, bei 70° in 40 Tagen in Substanz polymerisiert, 18 Proz. Polymerisat lieferte, während die Polymerisation in Emulsion in 8 bis 10 Tagen beendet war. Ja, es kommt die beschleunigende Wirkung vieler Katalysatoren wie Diazoaminobenzol erst in Emulsion zur Geltung. Ferner konnte Butadien ohne Katalysatoren in Emulsion in 15 bis 20 Tagen polymerisiert werden. In Substanz waren hierzu Monate erforderlich. Neben dieser Tatsache ist aber ebenso entscheidend, daß man beim Arbeiten in Emulsion den Verlauf einer Reaktion viel besser regulieren kann, wie an Hand einiger Beispiele gezeigt werden wird. Für die Stabilisierung der Emulsion, deren sich der Kunststoffchemiker bedient, ergeben sich nun zwei prinzipielle Möglichkeiten.

1. Erhöhung der inneren Reibung des Dispersionsmittels durch Zugabe von Substanzen, welche viskose Lösungen bilden. Dabei sind natürlich, um den gewünschten Zweck zu erzielen, große Mengen der Stabilisierungssubstanz notwendig. Diesen Weg beschreitet ein Verfahren, das die Polymerisation von Vinylverbindungen in wässeriger Emulsion in Gegenwart von viskose Lösungen bildenden Substanzen wie Polyvinylalkoholen usw. durchführt[5]).

2. Anwendung von Schutzkolloiden. Die Wirkung dieser Schutzkolloide besteht bekanntlich darin, daß bei ihrer Verwendung die Summe von Oberflächenspannung an der Grenze disperse Phase und Dispersionsmittel und an der Grenze Schutzkolloid und Dispersionsmittel größer ist als die Oberflächenspannung zwischen Schutzkolloid und disperser Phase. Es wird daher das einzelne Teilchen der dispersen Phase vom Schutzkolloid förmlich umhüllt. Das zweite Verfahren wird bei der Darstellung von Kunststoffen außerordentlich häufig angewandt. Als Beispiel seien ihrem Inhalt nach einige Patente angegeben. So wird die Herstellung pulver- bis perlförmiger Vinylpolymerisate durch Eintragen der Monomeren in eine wässerige Dispersion erzielt, der Schutzkolloide wie Kaolin, Talkum, $Al(OH)_3$ usw. zugesetzt sind, oder durch Eintragen einer $FeCl_3$-Lösung in das Dispersionsmittel, wobei sich kolloides Eisenhydroxydsol als Schutzkolloid bildet[6]). — Ein weiteres Patent zeigt, wie man es beim Arbeiten in Emulsion (wie oben bereits erwähnt) in der Hand hat, den Reaktionsverlauf durch verschiedenartigste Zugaben exakt zu regulieren. So hat die deutsche Zelluloidfabrik ein Patent herausgebracht über Reinigen und Polymerisieren von Phenylvinylketon. Dabei wird dasselbe im Hexan gelöst und die erhaltene Lösung unter Anwendung eines Schutzkolloides in wässeriger Emulsion polymerisiert. Man kann der Emulsion vor der Polymerisation NaCl oder $CaCl_2$ zusetzen, so daß sich Phenylvinylketon in Tröpfchen abscheidet, die beim Polymerisieren perl- und linsenförmige Aggregate ergeben[7]). Daß jedoch die Verhältnisse bei der Emulsionspolymerisation theoretisch vielfach recht verwickelt sind, beweist ein Patent der E. I. du Pont de Nemours[8]). Dieses besagt: Emulsionspolymerisation von Halogen-2-butadien (1,3); als Dispergierungsmittel werden Salze hochmolekularer organischer Basen mit anorganischen Säuren verwendet. Es werden so saure, wässerige Emulsionen erzielt, denen Stabilisierungsmittel wie Katechol, Eugenol, Aminophenylmethylpyrazolon, ferner $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$ und saure Kautschukmilch zugesetzt werden können. Die Zusammenfassung von Katechol, Eugenol usw. einerseits, und $Al(OH)_3$ usw. anderseits

[2]) Brit. P. 449542, Imperial Chemical Ind. Ltd.
[3]) USA. P. 2036825, Bakelite Ltd., London.
[4]) Balandine, Beresan, Dobromyssowa, Dogatkin, Chem. Cbl. 1/2, 3722 (1937).
[5]) Franz. P. 798036, D. Prior.
[6]) Franz. P. 803171, D. Prior., Röhm & Haas A.G.
[7]) Franz. P. 802499 und 802500, D. Prior., Deutsche Zelluloidfabrik.
[8]) E. I. du Pont de Nemours, Brit. P. 461279.

unter der Bezeichnung Stabilisatoren könnte zu Irrtümern Anlaß geben, denn die Wirkungsweise der beiden Stoffklassen ist eine ganz verschiedene. Katechol und Eugenol sind Antioxydantien, die, wie wir wissen, polymerisationsverzögernd wirken. (Der Mechanismus der Reaktion ist allerdings noch nicht ganz geklärt.) $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$ usw. aber sind typische Schutzkolloide, die die Teilchen der dispersen Phase förmlich umhüllen und schützen. D. h. sie stabilisieren die Teilchen der dispersen Phase in Dispersionsmittel, auf das aber, was innerhalb der dispergierten Teilchen vorgeht, nehmen sie keinen Einfluß. Sie stabilisieren also den Zustand des Systems bzw. den Dispersionsgrad, die anderen Stabilisierungsmittel dagegen die chemische Natur der dispersen Phase.

Die Reaktionsweise der Polymerisationsbeschleuniger und der Polymerisationsstabilisatoren ist im übrigen so verwickelt, daß es noch vieler Untersuchungen chemischer und kolloidchemischer Art bedarf, bis vollständiges Licht in diese Verhältnisse gebracht sein wird. Wie weit sich im übrigen Dispergierungsmethoden auch zur Nachbehandlung eignen, sei an einem Patent gezeigt, nach dem man klare, biegsame Filme aus wässerigen Dispersionen der Nitrozellulose erhält. Eine Paste aus Nitrozellulose und einem Weichmacher wird mit Gelatine als Stabilisator in Eisessig gelöst und mechanisch homogenisiert. Darauf wird allmählich mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht. Dann wird der Niederschlag abzentrifugiert und in $^1/_2$proz. NH_3 dispergiert. Dabei wird Brown'sche Bewegung festgestellt. Nach Entwässerung bei 45° auf einer Fläche ergeben sich Produkte, welche sich für Lederlacke eignen[9]).

Molekülgröße und Molekülgestalt der Kunststoffe.

Wichtig für die kolloidchemische Erfassung des Kunststoffgebietes ist die Kenntnis der Molekelgröße. Bei ihrer Ermittlung haben Methoden, wie sie die Kolloidchemie ausgearbeitet hat, den Vorrang vor rein chemischen (z. B. der Endgruppenbestimmung). Zuerst genannt sei die viskosimetrische Methode, wie sie von Staudinger ausgearbeitet wurde. Obwohl diese Methode nur Mittelwerte des Molekulargewichtes eines Kunststoffpolymerengemisches liefert, konnten doch Douglas und Stoops[10]) zeigen, daß man die durchschnittliche Verteilung ermitteln kann, indem man das Gemisch fraktioniert extrahiert und in den Teilextrakten Viskositätsmessungen durchführt.

Viel exakter arbeitet die Methode der Ultrazentrifuge, mit welche res neuestens gelungen ist[11]), ein Polystyrolgemisch des durchschnittlichen Molekulargewichtes 80000 auf seine Polymerenverteilung quantitativ zu untersuchen. Signer[11]) fand dabei weitgehende Uneinheitlichkeit des Gemisches mit Unterschieden im Molekulargewicht von 25000 bis 150000. Der Vorteil dieser Methode beruht aber auch darin, daß man mit ihrer Hilfe verschiedene Fragen über Anordnung und Gestalt der Kolloidmolekel lösen kann. So ergab sich bei der Untersuchung des Polystyrols z. B. eine Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Konzentration in dem Sinne, daß mit abnehmender Konzentration die Sedimentationskonstante steigt. Daraus ersieht man, daß die einzelnen Moleküle auch in großen Verdünnungen sich gegenseitig behindern, was nur verständlich erscheint, wenn man fadenförmige Struktur der Molekel ohne Knäuelbildung annimmt. Die kolloidchemische Methode hat in diesem Falle bewiesen, daß die auf Grund von Wahrscheinlichkeitsüberlegungen angenommene Knäuelbildung der Moleküle in diesem Falle zumindest nicht eintritt. Ferner ergab sich, daß die theoretisch auf Grund des bereits ermittelten Molekulargewichtes und des bekannten Zentrifugalfeldes unter Annahme kugelförmiger Ausbildung der Molekel (Stokes'sches Gesetz) errechnete Sedimentationsgeschwindigkeit doppelt so groß war als die experimentell gefundene; d. h. daß für diese Molekel keine kugelförmige, sondern eher eine lineare Ausbildung angenommen werden muß, eine Bestätigung der auf Grund rein chemischer Überlegungen aufgestellten Raumformeln. Während also Polystyrol (wie alle Polymerisationsstoffe) ein „Linearkolloid" ist, gibt es ja auch bekanntlich Kunststoffe kugelförmiger Ausbildung (Sphärokolloide). Letztere Kunststoffe entstehen durch Kondensationsreaktionen. Die Zweiteilung der Kunststoffe nach ihrer räumlichen Anordnung hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen. – Ich werde darauf weiter unten noch näher eingehen.

Dieser theoretische Überblick sollte die außerordentlich wertvolle Anwendung einer kolloidchemischen Methode auf Fragen der Kunststoffchemie zeigen. Von anderen in der Kolloidforschung angewandten Methoden, die zur Lösung von Strukturfragen in der Kunststoffchemie herangezogen wurden, sei vor allem auf die Arbeiten von Signer über die „Strömungsdoppelbrechung" von Polystyrolsystemen und die Erkenntnisse, die daraus für die Struktur gewonnen werden, verwiesen[12]).

Die Eigenschaften der Kunststoffe und ihre Verwendung.

Sind bei der Synthese von Kunststoffen kolloidchemische Fragen nur beigeordnet den rein chemischen, da man ja von niedermolekularen, d. h. von nicht kolloiden Zuständen meistens ausgeht, so steht bei der Frage nach ihren Eigenschaften und ihrem Verwendungszweck die Kolloidforschung im Vordergrund. Praktisch wesentlich ist die Frage nach den Anforderungen, welche wir an Kunststoffe stellen können. Diese Anforderungen sind chemischer und physikalischer Natur.

An chemischen Anforderungen verlangen wir vor allem weitgehende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse, ferner gegen Säuren oder Alkalien und andere Reagenzien. Die Widerstandsfähigkeit nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad zu und hängt wiederum zum Teil mit dem kolloiden Zustand der Stoffe zusammen. Bei den Kunststoffpreßkörpern z. B., welche wir als unterkühlte Lösungen betrachten müssen, ist zwar die Beweglichkeit der Teilchen, wie wir sie in der Lösung vorfinden, verschwunden, doch ist das Fehlen jeglicher Gitterstruktur geblieben. Wenn sich auch manche chemische Eigenschaften, wie Verschwinden der Brennbarkeit durch Chlorierung nur rein chemisch erklären lassen, so hängen doch andere wiederum mit dem kolloiden Zustand, wie er durch die Größe der Moleküle gegeben ist, zusammen. Man hätte es natürlich in der Hand, die chemische Widerstandsfähigkeit durch Erhöhung des Polymerisationsgrades immer weiter zu steigern, doch sind hier Grenzen gesetzt, weil in dem-

[9]) Brit. P. 459850, Imperial Chemical Ltd.

[10]) Douglas und Stoops, Ind. Engng. Chem. **28**, 1152.

[11]) Signer, Kolloid-Z. **70**, 24 (1935).

[12]) Signer, Helv. Chim. Acta **19**, 897ff.

selben Maße auch die Grundeigenschaft eines Kunststoffes, die Plastizität sinken würde. Damit kommen wir aber schon zu den physikalischen Anforderungen, welche wir an Kunststoffe stellen und zu der Antwort, die die Kolloidforschung darauf zu geben weiß. Vieweg[13]) stellt folgende Gesichtspunkte zur Beurteilung auf: Das Verhalten der Kunststoffe in bezug auf Festigkeit, das Wärmeverhalten, die Quellungseigenschaften, die Frage der Gleichmäßigkeit und der Porenfreiheit.

An Festigkeitswerten verlangen wir von Kunststoffen neben Plastizität je nachdem Elastizität (künstlicher Kautschuk), Zugfestigkeit, Härte usw. Die Kunststoffchemie ist heute schon so weit, daß sie trotz der Fülle von Forderungen physikalischer Natur, die die Praxis stellt, imstande ist, denselben weitgehend nachzukommen. Wenn auch die Praxis im allgemeinen der Theorie zuvorgekommen ist und die Theorie vielfach erst nachher an der Praxis förmlich ausgerichtet wurde, so soll doch hier der umgekehrte Weg beschritten und die Bewährung der Theorie an praktischen Fällen dargetan werden. Die theoretische Grundlage des plastischen und elastischen Verhaltens der Kunststoffe gehört in das Gebiet der Kolloidforschung. Denn nur ihre Forschungsweise, die aus dem Bauprinzip der Molekülkomplexe auf ihr makroskopisches Verhalten schließt, vermag Licht in Verhältnisse von Systemen zu bringen, deren Wirkungsweise nicht so sehr von dem Charakter ihrer Einzelbausteine und deren chemischer Zusammensetzung abhängt, sondern vielmehr von der Art ihrer räumlichen Verknüpfung und dem Verhältnis der Kräfte, die sie aufeinander ausüben.

Houwink[14]) erklärt das plastische und elastische Verhalten in hochmolekularen Körpern aus den Wechselbeziehungen, die zwischen primären (chemischen) und sekundären Kräften (van der Waals'schen und Dipol-Kräften) herrschen. Die plastischen und elastischen Erscheinungen können erst dann auftreten, wenn ein offenes System vorliegt, d. h. wenn durch Temperatursteigerung die Beweglichkeit der Teilchen hinlänglich groß geworden ist. Im Falle einer plastischen Deformation erfolgt der Platzwechsel der Moleküle durch Zerstörung der sekundären Bindungen. Bei den elastischen Vorgängen unterscheidet Houwink zwischen hoher Elastizität und kleiner Elastizität. Beide Erscheinungen verlaufen im wesentlichen zwar nur unter zeitlicher Verzerrung, doch findet bei hoher Elastizität, die äußerlich rein elastisch erscheint, innerlich doch plastische Deformation statt. Bei kleiner Elastizität erfolgt der Vorgang ohne Platzwechsel. Aus diesen Überlegungen heraus kommt Houwink zu folgenden Postulaten: Hohe Elastizität tritt in Erscheinung, wenn feste Bindungen neben sehr viel schwächeren vorkommen und ferner die bei der elastischen Dehnung auf das System ausgeübte Energie kann umsomehr gespeichert werden, ehe Zerreißung eintritt, je größer der Energiegehalt des Systems ist. Daher müssen die hochelastischen Systeme beträchtliche Dimensionen aufweisen. Wie das aufzufassen ist, zeigt die folgende Erklärung: Erwärme ich ein hochmolekulares Kunststoffsystem, so wird die Beweglichkeit der Teilchen jedenfalls zunehmen, haben aber nun die Teilchen eine lange Molekelkette, so werden sie sich trotz der allmählichen Auflösung sekundärer Bindungen gegenseitig noch lange behindern. Die Ausflußgeschwindigkeit, die das beste Maß für diesen Vorgang darstellt, wird nur langsam steigen (Linearkolloide). Bei Vorliegen kugeliger Teilchen werden mit dem Fortfall sekundärer Bindungen die Teilchen bald freie Beweglichkeit erlangen, die Ausflußgeschwindigkeit steigt rasch (Sphärokolloide). Für die Praxis wichtiger noch als diese außerordentlich interessanten Beziehungen sind die fruchtbaren Folgerungen, die sich ziehen lassen, wenn man die vom kolloidphysikalischen Standpunkt möglichen Änderungen der plastischen und elastischen Eigenschaften ins Auge faßt.

Houwink nennt folgende Methoden: Abkühlen, Polymerisation, Zufügung von Fremdstoffen, chemische Veränderung der Molekülоberfläche und Änderung der gegenseitigen Orientierung der Teilchen. Davon ist die Methode der Polymerisation schon besprochen. Für die Praxis besonders wichtig sind die Änderungen, welche bei Zufügung von Fremdstoffen eintreten. Daher ist die Verwendung von Füllstoffen bei der Darstellung von Kunststoffen außerordentlich verbreitet. Dabei haben wir zu unterscheiden einerseits zwischen lediglich verschneidend wirkenden Füllstoffen, z. B. $BaSO_4$, welche die elastischen Eigenschaften in dem Maße, in dem sie zugesetzt werden, herabsetzen, ohne mit dem Kunststoff irgend eine Art von Bindung einzugehen, und solchen Füllstoffen, die an der Oberfläche durch Absorption festgehalten werden und Brücken bildend wirken. Solche Füllstoffe wirken ähnlich wie der Schwefel in Kautschukvulkanisaten. Sie erhöhen die Bindungskraft des Systems und können daher nach der oben entwickelten Theorie von Houwink die elastischen und plastischen Eigenschaften eines Kunststoffes entsprechend verändern. Für Kautschuk, und das gilt auch für Kunststoffe, eignen sich nur solche Füllstoffe, welche Wasser nicht benetzen, wohl aber Teer, Kautschuk usw.[15]). Das Auftreten einer Absorption bzw. einer Brückenbildung[15]) wird dabei durch die positive Benetzungswärme, mit welcher solche Reaktionen verlaufen, wahrscheinlich gemacht. Stoffe positiver Benetzungswärme sind z. B. Basalt, Kalkstein, Schiefer[15]). Nach diesem Prinzip werden in vielen Patenten Füllstoffe angewendet[16]). Man kann die benetzende Wirkung der Zusatzstoffe noch erhöhen, indem man dieselben (z. B. ZnO, TiO_2, Ruß, Lithopone, Ton usw.) mit den Dämpfen öliger, mit Kautschuk bzw. den betreffenden Kunststoffen verträglicher Stoffe behandelt [für Kautschuk schlägt diesen Weg ein amerikanisches Patent ein, doch ist er prinzipiell auch bei Kunststoffen gangbar[17])]. Die gegenteilige Wirkung rufen die Plastifikatoren hervor. Sie wirken im Gegensatz zu den aktiven Füllstoffen bindungs-auflockernd. Sie setzen daher die Härte von Kunststoffen herab und vergrößern die Dehnbarkeit. So werden mit Erfolg z. B. Polychloride des Diphenyls als Plastifikatoren für Nitrozellulose angewendet. Auch die Änderungen des Festigkeitsverhaltens, die durch chemische Veränderung der Molekülоberfläche hervorgerufen werden, sind kolloidphysikalisch aufzufassen. Durch die Zunahme der Seitenkettenlängen von fadenförmigen Kunststoffen z. B. erfolgt eine Schwächung der sekundären Bindungen und damit im Zusammenhang mit Houwink's Postulaten eine Zunahme der plastischen und hoch-

[13]) Vieweg, Angew. Chem. **49**, 893.
[14]) Houwink, Kolloid-Z. **77**, 183.
[15]) Gonell, Kolloid-Z. **70**, 31ff. (1935).
[16]) Ital. P. 330509, USA. P. 2054053, Bakelite Corp., New York.
[17]) USA. P. 2050193.

elastischen Dehnbarkeit sowie ein Abnehmen der Zugfestigkeit. Deshalb eignen sich Stoffe fadenförmiger Ausbildung mit Seitenketten für Schmiermittel. Auch für die anderen physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe spielt die Beschaffenheit der Molekülloberfläche sowie die Zufügung von Fremdstoffen eine große Rolle.

Das Wärmeverhalten der Kunststoffe hängt, wie aus dem bisher Gesagten bereits ersichtlich, ebenso wie die anderen Eigenschaften hauptsächlich vom Polymerisationsgrad ab. Mit zunehmender Größe des Moleküls sinkt die Schmelzbarkeit. Doch auch hier ist die Verwendung von Füllstoffen, welche Brückenbildungen hervorrufen, von Bedeutung. So gelangt man durch Polymerisieren von Divinylazetylen zu viskosen Flüssigkeiten, die mit Füllstoffen und einem Antioxydationsmittel wie Hydrochinon usw. gemischt und durch Hitze und Druck gehärtet, nicht mehr thermoplastische, gegen Chemikalien beständige Massen ergeben[18]).

In enger Beziehung dazu stehen die Quellungseigenschaften und die Lösungsfähigkeit, die für das Verhalten der Kunststoffe gegen die Einflüsse von Feuchtigkeit usw. von Bedeutung sind. Dieselben können, wie Staudinger an Polystyrolen, die er mit Divinylbenzol kuppelte, nachgewiesen hat, durch Zugabe geringster Mengen eines zweiten Stoffes, der Brückenbildung hervorruft, auf ein bestimmtes Maß beschränkt werden, die Löslichkeit hört auf. In der Praxis beschreitet einen ähnlichen Weg ein Patent der I. G. Farbenindustrie A. G.[19]), das die Quellungs- und Löslichkeitseigenschaften hochpolymerer plastischer Massen dadurch herabsetzt, daß sie mit Ammonsulfid und Alkalisulfhydrat behandelt werden, wobei sie Schwefel aufnehmen und unlöslicher werden Eine Parallele dazu in der Kautschukchemie ist ja der Vulkanisationsprozeß. Im allgemeinen weisen Hochpolymere fadenförmiger Struktur eine viel größere Quellfähigkeit auf als solche kugelförmiger Ausbildung. Das erklärt sich daraus, daß die Anzahl der Berührungsflächen der einzelnen Molekel eines Linearkolloides mit dem Lösungsmittel viel größer ist als bei Sphärokolloiden. Für wetterfeste Kunstharzanstriche eignen sich daher immer noch am besten die sphärokolloiden Kondensationsharze (Alkydharze usw.).

Als weitere Forderungen physikalischer Natur an Kunststoffe seien Gleichmäßigkeit und Porenfreiheit genannt. Auch diese hängen zum Teil wiederum mit kolloidchemischen Fragen zusammen, denn stetige Gleichmäßigkeit eines Kunststoffes wird um so eher zu erzielen sein, je einheitlicher der Kunststoff seiner polymeren Zusammensetzung nach ist. Größere Einheitlichkeit aber und konstante Zusammensetzung lassen sich durch die modernen Verfahren der Emulsionspolymerisation und der nachbehandelnden Emulsionsmethoden besser erreichen, da hier der Reaktionsverlauf, wie oben gezeigt wurde, exakter zu regulieren ist. Von einem weiteren Ausbau gerade der Emulsionsmethoden wird daher die praktische Kunststoffchemie noch viel Nutzen ziehen. Zum anderen Teil aber wird den Forderungen nach Gleichmäßigkeit und Porenfreiheit durch weiteren Ausbau der technischen Methoden wie Preßmethoden usw., die hier nicht besprochen werden sollen, nachgekommen werden.

Bei der Aufzählung der Anforderungen, die wir an Kunststoffe stellen, dürfen aber auch die elektrischen Eigenschaften nicht vergessen werden. So ist von ganz besonderer Bedeutung die Isolierfähigkeit. Auf diesem Gebiete hat die Praxis der Kunststoffe schon ganz Hervorragendes geleistet, doch die theoretische Erfassung und Erklärung steht noch aus. Es kann nur so viel gesagt werden, daß sich im allgemeinen — und das ist vom kolloidphysikalischen Standpunkt von Interesse — fadenförmige Kunststoffe (z. B. Polystyrole) besonders gut eignen und daß Zusatz von aktiven Füllstoffen gewöhnlich die Isoliereigenschaften steigert. In bezug auf die dielektrischen Eigenschaften kann in mancher Beziehung das ausgesagt werden, was Müller[20]) für das dielektrische Verhalten des Kautschuks annimmt. Von der Voraussetzung ausgehend, daß sich amorphe Körper (wie es ja unsere Kunststoffe kolloiden Zustandes auch sind) in bezug auf kleine Verschiebungen der Molekülteile wie eine Flüssigkeit verhalten, kommt Müller zu dem Schluß, daß prinzipiell kein Unterschied im Dipolmechanismus von Flüssigkeiten und Kautschukvulkanisaten z. B. besteht. Der Schwefel im Kautschukmolekül ist nicht so fest gebunden, daß er nicht „gerüttelt" werden könnte, wodurch er ein Dipolmoment erhält, das die Dielektrizitätskonstante des Kautschuks beträchtlich erhöht. (Siehe Hartgummi.) Jedenfalls frieren beim Abkühlen des Kautschuks auch die Partialdipole ein; die innere Reibung steigt und hohe dielektrische Verluste sind die Folge. Es besteht dabei gleichzeitig ein Parallelismus zwischen dielektrischen und elastischen Eigenschaften. Der Wert dieser Untersuchungen für das Kunststoffgebiet ist nun der, daß sich diese Anschauungen auch auf Kunststoffe mit geringem Füllstoffzusatz anwenden lassen und wir daher annähernde Aussagen über die dielektrischen Eigenschaften schon im Vorhinein machen können.

Zusammenfassung.

Es ist versucht worden, das große Gebiet der Kunststoffchemie vom Standpunkt der Kolloidforschung zu beleuchten. Dabei wurde unter Kolloidforschung nicht nur Kolloidchemie im engeren Sinne des Wortes verstanden. Es wurden vielmehr alle jene Fragen zur Grundlage der Betrachtung gewählt, welche sich auf kolloide Dispersionen beziehen und auf Erscheinungen solcher Systeme, die kolloide Größenordnungen aufweisen. Nach der Darlegung der Anwendung von Methoden der Kolloidchemie auf Praxis und Theorie der Kunststoffchemie sind zuletzt auch neueste kolloidphysikalische Theorien zur Darstellung herangezogen worden. Obwohl über diese Theorien noch nicht das letzte Wort gesprochen ist, so ist doch die Anregung, die von ihrer Anwendung auf Kunststofffragen ausgeht, so bedeutend, daß sie nicht übergangen werden können.

[18]) USA. P. 2034895.

[19]) I. G. Farbenindustrie A. G., Franz. P. 806934, D. Prior.

[20]) Müller, Kolloid-Z. **77**, 260.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 I.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Mai 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der März-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch E. Manegold und E. Buchholz:

Albrecht, cand. chem. Erich, Dresden-A. 24, Sedanstraße 13.

Brodahl, cand. chem. Arvid, Drammen/Norwegen, z. Zt. Dresden-A. 24, Bayreuther Str. 32.

Peters, Stud.-Ref. Assistent Freimut, Dresden-A. 27, Kaitzer Str. 75, I.

Petzoldt, cand. chem. Werner, Dresden-Blasewitz, Voglerstr. 9.

Winter, Dr.-Ing. Helmut, Dresden-A. 24, Gutzkowstraße 33.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Hygen, Dr.-Ing H., Notodden/Norwegen, Kunstsilke Fabrikken.

Souci, Dr. phil. habil. W., Assistent am Institut für pharmaz. und Lebensmittelchemie der Universität München, München, Karlstr. 29.

Adressen-Änderungen

Knoke, Dr., Hannover, wohnt jetzt: Richard-Wagner-Straße 21.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Tagesnachrichten

Aachen. Dr.-Ing. habil. M. Haas, Dozent für Bergbau, Chemie und Hüttenkunde an der Technischen Hochschule Aachen, erhielt die Dienstbezeichnung nichtbeamteter a. o. Prof.

Bayreuth. Die Reichsarbeits-Tagung der Deutschen Chemiker in Verbindung mit der 51. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker findet in Bayreuth vom 7.—11. Juni 1938 statt. Anmeldungen sowie nähere Auskunft durch die Geschäftsstelle Berlin W 35, Potsdamer Str. 111.

Berlin. Am 7. April hielt der Fachausschuß für Staubtechnik des VDI. eine wissenschaftliche Tagung ab unter dem Vorsitz von Ph. Siedler, auf der u. a. sprachen: P. Thiessen, Moderne Kolloidforschung und ihre praktische Bedeutung; R. E. Liesegang, Chemische Eigenschaften von Aerosolen; D. Beischer, Messung disperser Systeme mit dem Elektronenmikroskop; E. Hiedemann, Bewegungsgesetze der Aerosolpartikel usw.; Witzmann, Messen mit Photozellen; A. Winkel, Photoelektrische Messung von Stauben und Nebel; Haul, Bedeutung der Oberfläche für den Ablauf chemischer Reaktionen; Th. Schoon, Röntgenuntersuchungen an Stauben von natürlicher Kohle.

Geheimrat Prof. Dr. Max Planck, der Begründer der Quantentheorie und frühere Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, beging am 23. April d. Js. seinen 80. Geburtstag.

Bonn. Dozent Dr. habil. H. Helberger, München, erhielt einen Lehrauftrag für chemische Technologie an der Universität Bonn.

Breslau. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft hält ihre 43. Hauptversammlung in Breslau vom 1. bis 4. Juni 1938 ab. Das Hauptthema lautet: „Physikalische Chemie der Grenzflächenvorgänge". Es werden sprechen u. a.: P. A. Thiessen: „Grenzflächenvorgänge" (Einführung), C. Wagner: „Stoffaustausch in Grenzflächen", R. Brill: „Molekulare Schichten", J. H. de Boer: „Energieaustausch in Grenzflächen", R. Suhrmann: „Elektronenübergänge an äußeren Grenzflächen", Th. Schoon: „Erkundung des Feinbaues von Grenzflächen", O. Hahn: „Untersuchung von Grenzflächenvorgängen nach radioaktiven Methoden", K. Fischbeck: „Über den Oberflächenabbau fester Stoffe", G. M. Schwab: „Katalyse an Grenzflächen", P. Harteck: „Adsorption".

Cambridge (USA.). Das XV. amerikanische Colloid Symposium findet in Cambridge vom 9. bis 11. Juni 1938 statt. Es werden folgende Vorträge gehalten: Wo. Ostwald: „Kolloidkoagulation und Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten", H. M. Cassel: „Neue Ansichten über Reaktionen von kolloidem Gold", J. W. Mc Bain und T. M. Woo: „Die Lösung unlöslicher Farbstoffe in wässerigen Medien", D. S. Le Beau: „Studien an kolloidem Ton", G. Broughton und R. S. Hand: „Die Viskositätscharakteristik von Tonen", E. A. Hauser: „Studien über Gelatinierung und Filmbildung von kolloidem Ton", R. Bradfield: „Bodenstruktur, Versuche zur quantitativen Charakterisierung", H. A. Abramson: „Elektrophorese und Elektroosmose durch die menschliche Haut", M. A. Lauffer: „Optische Eigenschaften von Tabakmosaikvirus-Proteinlösungen", G. H. Brother: „Studien des Sojabohnenproteins", W. K. Lewis und G. Broughton: „Leitfähigkeit von Gelatine in Säurelösungen", E. Jameson: „Die Wirkung oberflächenaktiver Substanzen auf Proteine", W. K. Farr: „Die mikroskopische Struktur von Pflanzenzellmembranen in Beziehung zur Mizellarhypothese", A. J. Stamm und W. E. Cohen: „Die Viskosität von Zellulose in Phosphorsäurelösungen", J. Alexander: „Einige Gesichtspunkte natürlicher und synthetischer Fasern", L. Fourt und W. D. Harkins: „Viskositäten monomolekularer Filme langkettiger Alkohole", J. M. Andreas und W. B. Tucker: „Studien der Tropfenbildung. a) Entwicklung der Methode der hängenden Tropfen zur Messung der Grenzflächenspannung, b) Anwendung der Methode der hängenden Tropfen zur Bestimmung der Grenzflächenspannung", B. van Rysselberghe: „Annahmen bei der Erklärung experimenteller Daten mittels des Gibbs'schen Adsorptionstheorems", K. Söllner: „Ultraschall", J. W. Mc Bain: „Fensterlose Ultrazentrifugen für direkte Analyse", J. P. Clay, J. W. Jordan und A. W. Thomas: „Katalyse wässeriger Aluminium- und Eisenoxydsysteme in Säurelösungen", H. B. Weiser und W. O. Milligan: „Die Wirkung adsorbierter Anionen auf den physikalischen Charakter von gefälltem Aluminium".

Darmstadt. Dr. Karl Merck, der Vorsitzende des Vereins Deutscher Chemiker, wurde mit der Leitung der Fachgruppe Chemie im NS. Bund Deutscher Technik betraut.

Erfurt. Prof. Dr. E. Wedekind, em. Ordinarius für Chemie an der Forstlichen Hochschule in Hann.-Münden und Honorarprofessor an der Universität Göttingen, wurde zum ordentlichen Mitglied der Akademie für gemeinnützige Wissenschaften, Erfurt, ernannt.

Frankfurt a. M. Der Titel Professor wurde den wissenschaftlichen Mitgliedern des Chemotherapeutischen Forschungsinstuts „Georg-Speyer-Haus" Dr. phil. E. Maschmann und Dr. med. M. Rothermundt verliehen.

Greifswald. Prof. Dr. W. Langenbeck wurde vom Präsidenten der Züricher Chemischen Gesellschaft eingeladen, in Zürich und Bern Vorträge über seine Untersuchungen an künstlichen Fermenten zu halten.

Halle. Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig, und Prof. Dr. R. Luther, früher Leiter des Wissenschaftlich-Photographischen Instituts der Technischen Hochschule Dresden, wurden zu Mitgliedern der Kaiserl. Leopold.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Heidelberg. Dr. Christoph Grundmann wurde die Dozentur für das Fach organische Chemie an der Universität verliehen.

Dr. rer. nat. habil. R. Fleischmann wurde die Dozentur für Physik in der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Universität verliehen.

Prof. Dr. R. Kuhn, Leiter der Chemischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum Direktor des Gesamtinstituts berufen.

Köslin. Dr. A. Futtermenger, Abteilungsvorstand an der Landwirtschaftlichen Forschungsanstalt Hildesheim, wurde als Leiter der Agrikulturchemischen Versuchsstation und des öffentlichen Nahrungsmitteluntersuchungsamtes Köslin berufen.

Leipzig. Prof. Dr. Wo. Ostwald wurde von der Rumänischen Akademie der Wissenschaften einstimmig zum Ehrenmitglied ernannt.

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87
Wegelystraße 1

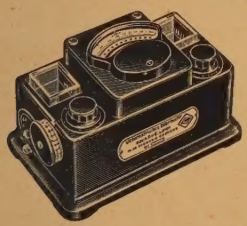
Telegrammadresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration
Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant
Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.
Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.
Filtrierkerzen — Ballonfilter
Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Zur Lederfärbung:

Für Oberleder und Portefeuilleleder die gleichmäßig färbenden
Igenalfarbstoffe

Für Handschuhleder die licht- und waschechten
Erganilfarbstoffe

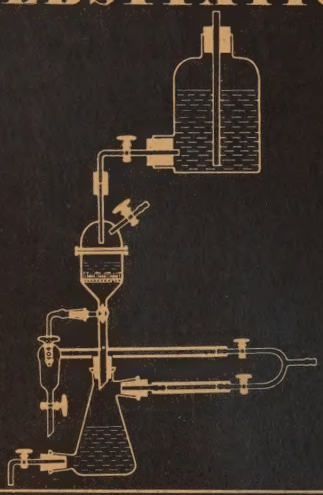
Für Velourleder die säureechten
Chromleder-echtschwarzmarken

Für Sämischleder die waschechten
Immedial-leukofarbstoffe

Für den basischen Aufsatz die lichtechten
Janusfarbstoffe

I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT
FRANKFURT (MAIN) 20

APPARATE
für das
SELBSTTÄTIGE FILTRIEREN



Auswaschen
Extrahieren
Perkolieren

nach Prof. Kapsenberg. DRGM.

SCHOTT & GEN. JENA

Bitte Druckschrift 5975 anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kaltstreichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

Rost-Schutz

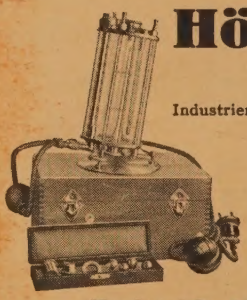
Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Chemie-Literatur: neu und alt in großer Auswahl:

Hugo Blanck, Chemiebuchhandlung,
Berlin-Charlottenburg 2, Knesebeckstraße 94
Spezialkataloge gratis!

Höppler-Viskosimeter



Industriemodell

D.R.P.

Präzisionsmodell

Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

den grössten Messumfang und die höchste Messgenauigkeit.

Messbereich: 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

Messgenauigkeit: ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Messergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).

Temperaturbereich: von − 30° bis + 100 bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.

Diesem Heft liegen 3 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über

1. Seiffert, Virus und Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren und Pflanzen;
2. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen;
3. Gerbereichemisches Taschenbuch, 3. Auflage.